N° d'enregistrement au C.N.R.S.
AO 12750

THESE de DOCTORAT D'ETAT

ès Sciences Physiques

présentée

à l'Université Pierre et Marie Curie
- Paris 6 -

par

Marcel BENSOUSSAN

pour obtenir le grade de DOCTEUR ès SCIENCES

Sujet de la thèse :

Contribution à l'étude du système Ge Se : composés amorphes et composé cristallin. Contribution à l'étude de Se et Te trigonaux par R.M.N.

Soutenue le : 21 juin 1976

devant le jury composé de :

MM. A. AUTHIER
J. FRIEDEL
M. HULIN
M. LANNOO
C. SEBENNE
P. TRONC

N°. d'enregistrement au C.N.R.S.
AO 12750

THESE de DOCTORAT D'ETAT

ès Sciences Physiques

présentée

à l'Université Pierre et Marie Curie
- Paris 6 -

par

Marcel BENSOUSSAN

pour obtenir le grade de DOCTEUR ès SCIENCES

Sujet de la thèse :

Contribution à l'étude du système Ge Se : composés amorphes et composé cristallin. Contribution à l'étude de Se et Te trigonaux par R. M. N. .

Soutenue le : 21 juin 1976

devant le jury composé de :

MM. A. AUTHIER
J. FRIEDEL
M. HULIN
M. LANNOO
C. SEBENNE
P. TRONC

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Aux miens,

à tous ceux dont l'affection et l'amitié
m'ont permis d'entreprendre ce travail.

REMERCIEMENTS

Que tous ceux qui m' ont conseillé, aidé et soutenu trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Monsieur le Professeur J. FRIEDEL m'a fait l'honneur de s'intéresser à ce travail et a accepté de le juger. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude et mon profond respect.

Monsieur le Professeur M. HULIN a bien voulu diriger cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements les plus vifs pour ses critiques, toujours guidées par le souci de rigueur, son aide sans lesquelles ce travail n'aurait pu être mis en forme.

Monsieur M. LANNOO, sans qui bien des interprétations n'auraient pu être précisées, m'a fait bénéficier de son expérience et a accepté de me consacrer une partie de son temps. Ses exigences de rigueur, son intuition et son sens aigü de la critique ont été pour moi d'un secours inappréciable.

Monsieur le Professeur A. AUTHIER a bien voulu faire partie du jury, qu'il en soit vivement remercié.

Monsieur E. JULIER, Directeur du Centre National d'Etudes des Télécommunications et Messieurs M. BERNARD et M. REYSSAT successivement responsables du Groupement Physique Electronique et Composants m'ont donné toute facilité pour accomplir ce travail. Je leur en suis très reconnaissant.

Monsieur J. JERPHAGNON chargé du Département Recherche Physique et Matériaux a suivi avec intérêt le progression de mon travail sans ménager ses conseils et ses encouragements. Je le remercie très sincèrement pour l'aide qu'il m'a ainsi apportée.

La première partie de ce travail doit beaucoup à Monsieur P. TRONC qui a mis en place et qui a su organiser avec efficacité l'étude des semiconducteurs amorphes au Groupement P.E.C. Je veux lui exprimer ici toute ma profonde reconnaissance pour son utile direction scientifique qui s'est toujours doublée d'un solide soutien moral.

L'appui et les conseils de Monsieur C.SEBENNE pendant la réalisation de cette étude et pendant la mise au point du manuscrit ont été pour moi d'un prix inestimable.

Monsieur le Professeur J. SOLOMON a mis à ma disposition l'expérience de résonance magnétique nucléaire pour les mesures dans $GeSe_2$. Je tiens à lui exprimer ma vive gratitude.

Aux nombreuses discussions que j'ai eues avec Messieurs R. BONNEVILLE, D. CHEMLA, G. DURAFFOURG, R. EYMARD, D. PAQUET et J.C. TOLEDANO je dois aussi d'avoir progresser dans mon travail.

Je remercie Madame F. BARTHE et Monsieur E. DELORME pour leur aide si efficace au cours des nombreuses expériences.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548109_0003

La préparation, la caractérisation et la mise en forme des matériaux a nécessité un effort considérable. Je remercie spécialement Mesdames R. AZOULAY et H. THIBIERGE, Messieurs A. BRENAC, J. BURGEAT, G. LE ROUX, J. THOMAS, R. BERTRAND, J. BRANDON et G. PIERSON pour leur amicale collaboration.

Les travaux de mécanique ont été effectués avec soins et précision par Monsieur G. PENOT et son équipe, je les en remercie.

Madame F. BONNOUVRIER, grâce à ses compétences, a permis de mener à bien tous les calculs numériques sur ordinateur ; assitée de Madame J. FURET elle s'est également chargée du travail, souvent difficile, de dactylographie et de mise en forme du manuscrit. Je les remercie toutes les deux très sincèrement.

J'exprime également mes remerciements à l'équipe de Monsieur WYSSMANN et en particulier à Madame R. DELAUNAY et à Messieurs L. DROUIN, A. PIQUET et J. BIDEGARAY qui ont réalisé les travaux de dessin et reprographie avec amabilité et compétence.

Enfin l'ensemble du personnel scientifique, technique et administratif du Groupement P.E.C. s'est toujours montré d'une compétence ayant grandement facilité mon travail : qu'il en soit ici chaleureusement remercié.

I N T R O D U C T I O N

Le présent mémoire est constitué de deux parties. La première partie est consacrée à la présentation de notre contribution à l'étude du système germanium-sélénium : ordre local et propriétés optiques. La deuxième partie est relative à la détermination du tenseur de déplacement chimique de la résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) dans le sélénium trigonal et dans le tellure trigonal.

Notre travail présente donc un double aspect : d'une part l'étude globale d'un ensemble de propriétés (préparation, structure atomique locale et structure électronique) par des techniques expérimentales complémentaires de composés amorphes et cristallins appartenant à un système très peu connu ; d'autre part l'exploitation de l'information apportée par R.M.N. avec le but de préciser la configuration électronique locale dans deux matériaux relativement mieux connus.

Le lien entre ces deux parties se manifeste par la presence d'un élément de la colonne VI du tableau de classification périodique des éléments. La configuration électronique locale de cet élément joue un rôle déterminant dans la structure de bandes électroniques de ces matériaux, donc dans la plupart des propriétés physiques étudiées ici. Aussi, pour interpréter les résultats obtenus, notre approche théorique utilise des modèles de liaisons fortes qui sont bien adaptés à la mise en évidence du rôle des symétries locales dans les structures électroniques.

PLAN DE L'OUVRAGE

PREMIERE PARTIE :

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU SYSTEME Ge-Se : COMPOSES AMORPHES ET COMPOSE CRISTALLIN. PROPRIETES OPTIQUES et CONFIGURATION ELECTRONIQUE LOCALE.

AVANT PROPOS :

CHAPITRE I - PREPARATION ET CARACTERISATION DES COMPOSES Ge_xSe_{1-x}. UNE NOUVELLE VARIETE CRISTALLINE DE $GeSe_2$ p. 11

I Introduction p. 11

II Préparation et caractérisation des composés amorphes Ge_xSe_{1-x} p. 16

III Préparation et caractérisation de $GeSe_2$ cristallin p. 21

IV Sur une nouvelle forme cristalline de $GeSe_2$ p. 28

V Conclusion p. 41

CHAPITRE II - CONFIGURATION LOCALE DANS $GeSe_2$ CRISTALLIN ETUDIEE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE ET DIFFUSION RAMAN. p. 43

I Introduction p. 43

II Resonance magnétique nucléaire p. 46

1. Résultats expérimentaux

2. Discussion

III Diffusion Raman p. 56

1. Résultats expérimentaux

2. Discussion

IV Conclusion p. 65

CHAPITRE III - PROPRIETES OPTIQUES DES COMPOSES AMORPHES Ge_xSe_{1-x} ET DU CRISTAL $GeSe_2$. p. 67

I Généralités p. 68

A. Approche macroscopique

B. Approche microscopique

II Aspect expérimental p. 75

III Indices et birefringence p. 78

A. Mode opératoire

B. Résultats expérimentaux

C. Analyse des résultats

1. Composés amorphes Ge_xSe_{1-x} avec $0 \leq x \leq 0.30$
2. $GeSe_2$ cristallin et amorphe : dispersion des indices

D. Conclusion

IV Limites d'absorption p. 101

A. Mode opératoire

B. Résultats expérimentaux

C. Analyse des résultats

1. Seuil fondamental optique dans les composés amorphes Ge_xSe_{1-x} : structure locale p. 114
2. Comportement exponentiel de la limite d'absorption : loi d'Urbach p. 118
3. Nature des transitions en limites de bande interdite dans $GeSe_2$ cristallin p. 130
4. $GeSe_2$ cristallin et $GeSe_2$ amorphe : limites de bandes p. 138

D. Conclusion

V Réflectivité simple et réflectivité modulée p. 145

A. Mode opératoire

B. Résultats expérimentaux

C. Analyse des résultats

D. Conclusion

VI Conclusions générales sur les propriétés optiques p. 178

CHAPITRE IV - SCHEMA DES LIAISONS ET STRUCTURE DE BANDE DANS LES COMPOSES Ge_xSe_{1-x} $(0 \leq x \leq 1/3)$ p. 181

I Introduction p. 181
II Approximation moléculaire : schema des liaisons p. 185
III Formation des bandes p. 195
IV Application aux propriétés optiques p. 215
V Conclusion p. 222

DEUXIEME PARTIE : p. 225

ANISOTROPIE DU DEPLACEMENT DE LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE
CONFIGURATION ELECTRONIQUE LOCALE DANS LE SELENIUM TRIGONAL
et DANS LE TELLURE TRIGONAL

NOTE PRELIMINAIRE

I Introduction p. 225
II Résultats expérimentaux p. 227
III Formulation du déplacement chimique p. 232
IV Modèle de structure de bande p. 235
V Calcul des populations en perturbation p. 239
VI Calcul du tenseur de déplacement chimique et discussion p. 241
VII Conclusion p. 248

RESUME GENERAL DES RESULTATS ET CONCLUSIONS FINALES p. 250

ANNEXE A p. 256
ANNEXE B p. 263
ANNEXE C p. 278
ANNEXE D p. 284
REFERENCES p. 290

PREMIERE PARTIE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU SYSTEME Ge-Se : COMPOSES AMORPHES ET COMPOSE CRISTALLIN. PROPRIETES OPTIQUES ET CONFIGURATION ELECTRONIQUE LOCALE

AVANT-PROPOS

Les composés dits "amorphes" ont, depuis quelques années offert aux physiciens de l'état solide un champ d'investigations nouveau et interessant : le passage de la structure cristalline à la structure amorphe de la même substance chimique permet de modifier l'ordre à grande distance en conservant dans la plupart des cas la liaison chimique (ordre à très courte distance : coordinance). Il en résulte un regain de validité pour les calculs en "liaisons fortes" qui sont bien adaptés à la mise en évidence du rôle des symétries locales dans les structures électroniques de ces matériaux.

L'intérêt de l'étude des semiconducteurs amorphes est aussi suscité par les possibilités technologiques offertes par ces matériaux. Bien avant que KOLOMIETS et OVSHINSKY en 1968 ne mettent l'accent sur les phénomènes de commutation dans les composés amorphes, ceux ci ont été longtemps utilisés comme diélectriques fenetres infrarouges et surtout en "xérographie". Les applications les plus intéressantes semblent actuellement être dans le domaine optique :

- mémoires optiques : basées sur la possibilité d'induire des transitions de phase par un faisceau laser. Les phases ainsi obtenues doivent avoir des caractéristiques de transparence optique différentes. Le phénomène doit être réversible. Les matériaux utilisés sont des mélanges de chalcogénures ternaire ou quaternaire en couches minces. Les compositions sont choisies de façon à minimiser la puissance nécessaire pour induire la transition, donc les dommages infligés à la couche. Les compositions généralement utilisées sont proches d'un eutectique.

- guides de lumière (fibres optiques) : ceci nécessite des absorptions optiques résiduelles très faibles. L'accent a été ainsi mis sur le rôle des impuretés et des défauts dans ces matériaux. Les composés généralement utilisés pour cette application sont à base de silice.

- optique intégrée : les composés amorphes peuvent être utilisés en couches minces pour la conduction et la déflexion de la lumière, ce qui nécessite des matériaux avec des indices de réfraction élevés. Les chalcogénures offrent des possibilités intéressantes dans ce domaine.

Les applications précitées sont simplement données à titre d'exemples et ne constituent pas une revue complète des possibilités offertes par ces matériaux.

La décision d'engager une étude sur les semiconducteurs amorphes au C.N.E.T. (PEC) a été prise début 1971. Les grandes lignes de l'étude (définition des objectifs, choix des matériaux et des types de mesures) sont exposées dans la thèse de doctorat d'état de Monsieur P. TRONC (1). L'idée directrice de cette étude est de tenter de dégager les propriétés les plus importantes (structure atomique, vibration de réseau et structure électronique) d'un ensemble de composés amorphes. Ceci a conduit à l'étude d'un système binaire très peu connu [2] : le système germanium-sélénium. Nous avons choisi de travailler sur des échantillons massifs, ceux-ci présentant une meilleure homogénéité

de composition du fait même de leur mode de préparation comparativement à des échantillons en couches minces. Bien que la motivation première soit à caractère essentiellement fondamental le choix des matériaux ainsi que les propriétés étudiées restent compatibles avec la possibilité d'applications éventuelles que pourrait présenter ce système (ou des systèmes de la même famille).

Un travail précédent, présenté par TRONC [1], a permis d'établir les résultats suivants :

1. L'étude des spectres Raman des composés amorphes Ge_xSe_{1-x} ($0 \leq x \leq 1/3$) donne des indications précises sur leur structure locale : absence de liaisons Ge-Ge, coordinance 4 et 2 respectivement pour les atomes de germanium et de sélénium ; les séquences Ge-Se-Ge restent peu nombreuses dans la mesure où la teneur en germanium le permet.

2. A partir de ces résultats, l'analyse des variations de la limite d'absorption optique de ces composés en fonction de la composition est en bon accord avec les données expérimentales.

3. Les résultats relatifs à la dilution des atomes de germanium dans le sélénium sont retrouvés par un calcul de l'énergie de cohésion dans un modèle de "liaisons fortes".

Le travail présenté ici porte sur :

1 - La détermination de la configuration locale dans $GeSe_2$ cristallin.

2 - L'étude des propriétés optiques (indices de réfraction, limites d'absorption et pouvoir réflecteur) des composés amorphes Ge_xSe_{1-x} ($0 \leq x < 1/3$), en fonction de leur composition.

3 - L'étude comparée des propriétés optiques (indices de réfraction, limites d'absorption et pouvoir réflecteur) de $GeSe_2$ amorphe et monocristallin.

4 - Un modèle de structure de bande électronique basé sur un calcul en "liaisons fortes" et permettant de rendre compte des différents résultats obtenus.

La présente partie est divisée en quatre chapitres.

Dans le premier chapitre nous faisons un rappel des méthodes utilisées pour la préparation et la caractérisation des composés amorphes Ge_xSe_{1-x} ($0 \leq x \leq 1/3$) ainsi que du cristal $GeSe_2$. L'accent est essentiellement mis sur une nouvelle variété cristalline de $GeSe_2$ obtenue au C.N.E.T. Nous faisons le point sur l'état actuel des connaissances de l'autre variété de $GeSe_2$ cristallin décrite dans la littérature. La comparaison avec nos résultats montre que ces deux variétés ne présentent pas de propriétés sensiblement différentes.

Le deuxième chapitre traite de la configuration locale dans $GeSe_2$ cristallin variété C.N.E.T. Après un bref rappel des données expérimentales existant dans la littérature et concernant l'ordre local dans les composés amorphes Ge_xSe_{1-x} et $GeSe_2$ cristallin, nous présentons nos résultats obtenus par deux techniques expérimentales différentes (résonance magnétique nucléaire et diffusion Raman). Nous montrons en particulier que les 32 sites sélénium de la maille primitive de ce cristal se répartissent probablement en trois groupes de sites équivalents. Par contre l'environnement tétraèdrique au niveau des sites germanium semble très peu perturbé.

Par commodité de présentation nous avons rassemblé dans le troisième chapitre tous nos résultats concernant les propriétés optiques (indices de réfraction, limites d'absorption et pouvoir réflecteur de 1 eV à 6 eV) des composés amorphes Ge_xSe_{1-x} ($0 \leq x \leq 1/3$) et du cristal $GeSe_2$. Pour chaque type de mesure nous indiquons le mode opératoire.

Les données expérimentales sont discutées en fonction des modèles théoriques (existant dans la littérature) d'absorption optique pour des transitions électroniques bande à bande. L'ensemble des résultats nous permet, en particulier, de mettre en évidence les caractéristiques principales de la structure électronique dans ces composés (structures importantes de celle-ci dans la gamme spectrale étudiée). Il apparaît que les propriétés optiques sont essentiellement corrélées à l'ordre local et relativement peu sensibles à la perte de l'ordre à grande distance quand on passe du cristal à l'amorphe, mise à part la disparition dans les spectres, de structures fines dues probablement à des singularités associées aux points de haute symétrie de la zone de Brillouin du cristal.

Dans le quatrième chapitre nous proposons un modèle de structure de bandes électroniques basé sur un calcul en "liaisons fortes" et ne faisant intervenir que l'ordre à courte distance (coordinance des atomes). Nous montrons en particulier que le cas de $GeSe_2$ peut s'interpreter par référence à un super réseau de germanium. Par rapport à la structure de bande du germanium monoélément l'existence d'atomes de sélénium reliant deux tétraèdres centrés autour du germanium fait apparaitre des sous bandes dans les bandes liantes et antiliantes. Ce modèle est cohérent avec l'ensemble des propriétés optiques étudiées.

Pour terminer cette introduction, soulignons que étant donné la complexité du sujet, ce travail ne constitue qu'une première étape devant s'insérer dans une recherche plus complète sur ce type de matériaux et ceci sur plusieurs plans :

- d'une part, d'autres techniques expérimentales devraient être mises en oeuvre pour tenter de résoudre certains points particuliers qui sont apparus au cours de l'étude :

a. Etude cristallographique (rayons X) et résonance magnétique nucléaire (essentiellement amélioration du signal obtenu) pour tenter de résoudre les points litigieux subsistant dans la structure.

(en particulier configuration de la maille élémentaire de $GeSe_2$ cristallin)

b . Photoluminescence en limite de transparence pour une étude des mécanismes d'absorption en limite de bandes.

c . Réflectivité à haute énergie et Photoémission pour une étude plus complète et plus globale de la structure de bande électronique.

- D'autre part de nouvelles études théoriques devraient poursuivre ce travail sur plusieurs points :

a . Structure de bande incluant l'effet du réseau (ordre à grande distance) pour faire apparaitre que $GeSe_4$ marque une transition très nette dans les propriétés de ces composés.

b . Calculs théoriques de la densité d'états électroniques.

- Enfin l'étude comparée avec des composés de la même famille (système binaire IV-VI) peut apporter
des éléments d'information complémentaire intéressants sur l'ensemble des résultats (en particulier spectre Raman et spectre de réflectivité de GeS_2 monocristallin dont les structures des différentes variétés cristallines sont relativement mieux connues).

CHAPITRE I

PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES COMPOSÉS $Ge_x Se_{1-x}$

UNE NOUVELLE VARIÉTÉ CRISTALLINE DE $Ge Se_2$

I - INTRODUCTION -

Les publications assez peu nombreuses parues sur les composés chalcogénures binaires IV-VI [2] ne permettent pas de se rendre compte de façon précise des difficultés qu'offre la préparation de ces composés, ni de la qualité des échantillons qu'on peut obtenir. Une étude exploratoire de ces systèmes, essentiellement du point de vue de leur préparation a été nécessaire [1]

Au terme de cette étude préliminaire,il est apparu que les deux systèmes les plus intéressants (large domaine de composition dans lequel on peut obtenir des composés amorphes, existence dans ce domaine d'un composé cristallin défini, propriétés mécaniques et stabilité dans le temps des échantillons obtenus) sont le système germanium-soufre et le système germanium-sélénium.
Les composés amorphes dans ce dernier système sont les plus faciles à préparer du fait d'homogénéisation de la composition après fusion des matériaux de départ, probablement due à ce que les masses spécifiques du germanium et du sélénium sont assez voisines, respectivement 5,35 et 4,82 g/cm^3 alors que celle du soufre est égale à 2,04 g/cm^3. C'est pourquoi le système germanium-sélénium a été finalement retenu.

Le diagramme de phases du système germanium-sélénium a été étudié

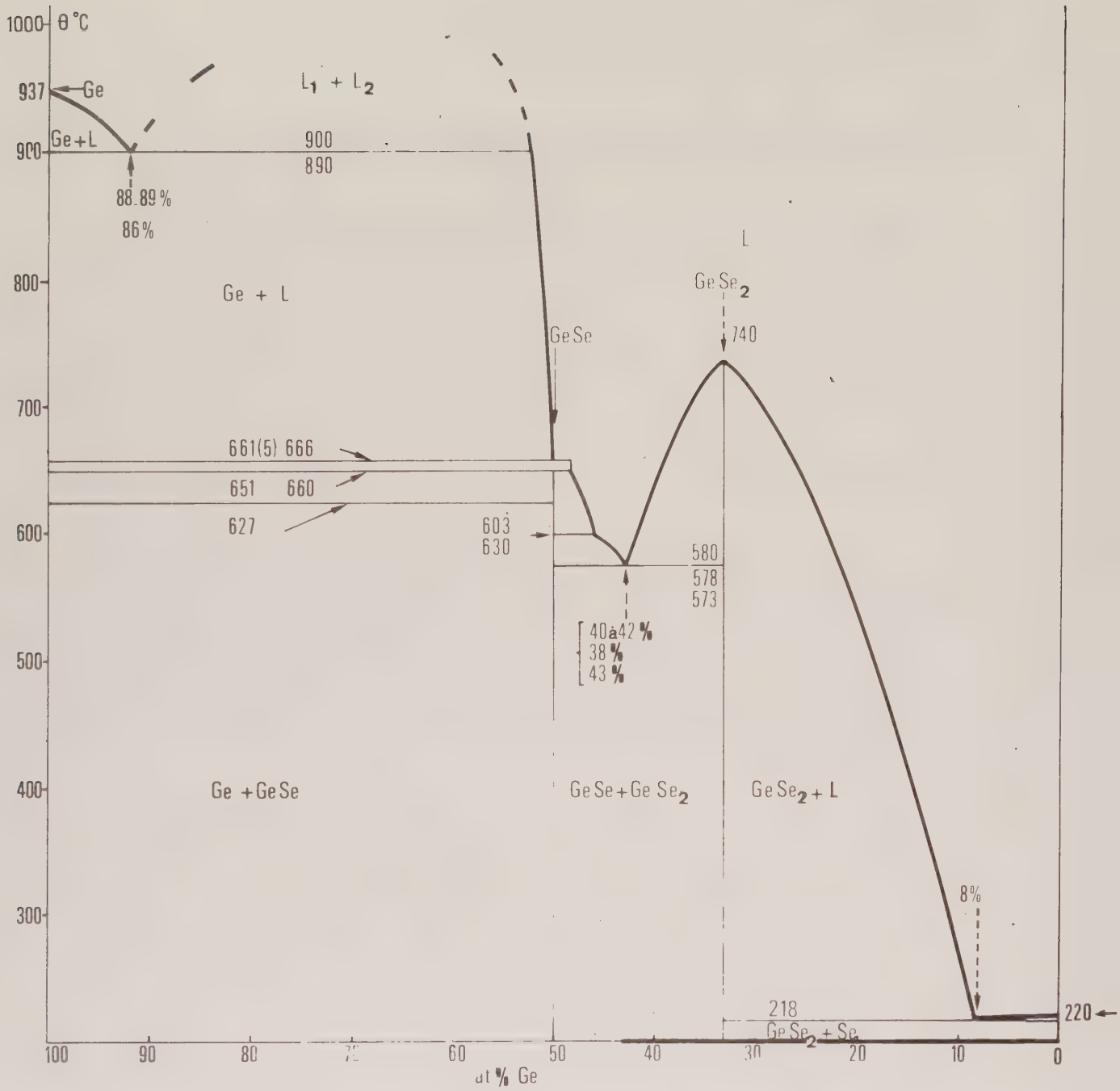


FIGURE 1 : Diagramme de phase du système Ge-Se. Dans la zone où il est relativement facile de préparer des composés amorphes (de O à 42 % en pourcentage atomique de Ge) il existe un composé cristallin défini stable : $GeSe_2$.

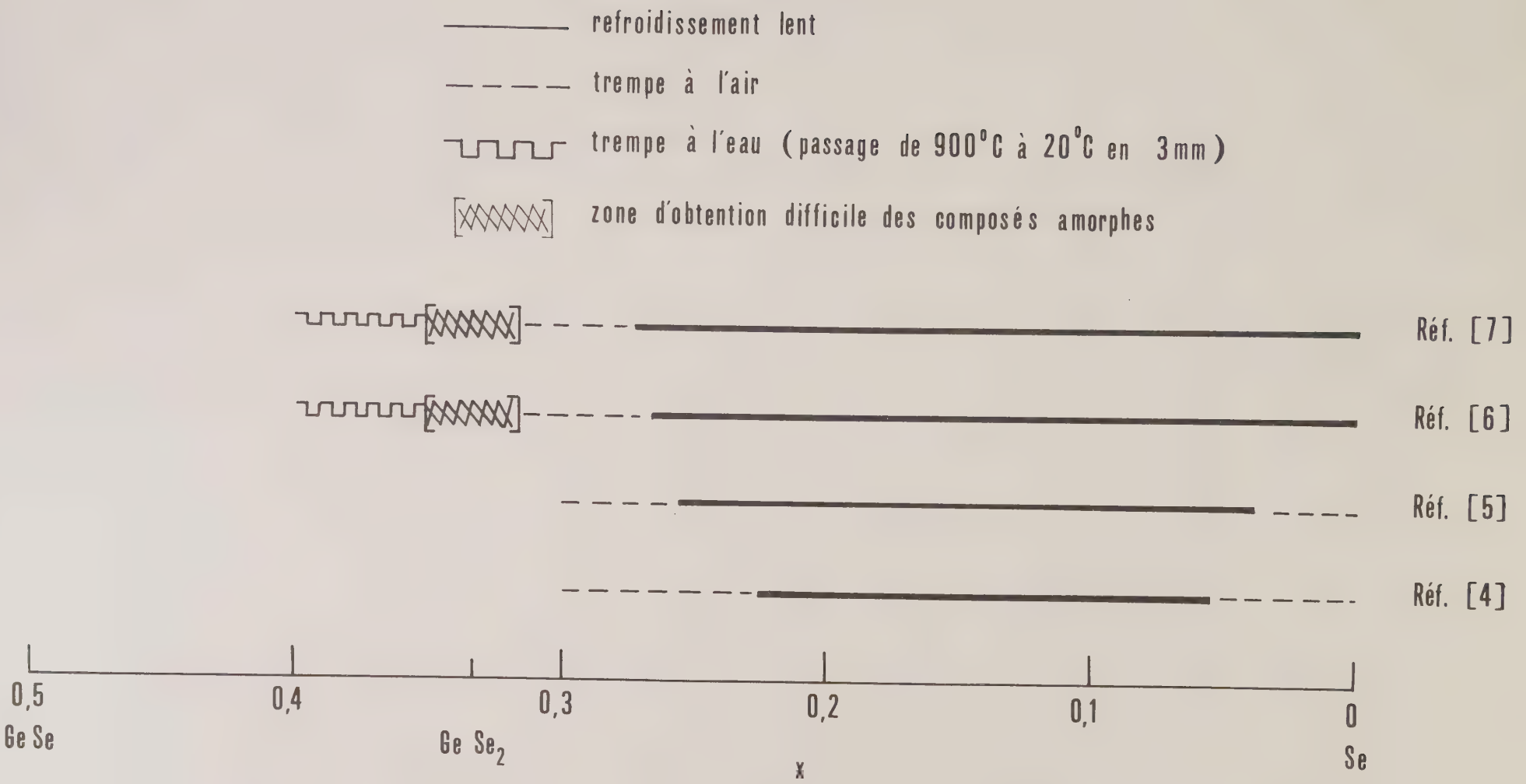


FIGURE 2 : Domaine d'amorphicité du système Ge-Se selon différents auteurs. Il est relativement facile de préparer des composés amorphes Ge_xSe_{1-x} dans la gamme de concentration $0<x<0,42$ sauf dans la zone centrée autour de $GeSe_2$ où il est nécessaire d'opérer avec des ampoules plates.

par plusieurs auteurs [3] . Il existe quelques points de désaccords entre ces différentes publications notamment en ce qui concerne les tracés des liquidus et les compositions exactes des eutectiques. Nous donnons toutefois un diagramme établi à partir des plus récentes publications [Fig 1] .

Les principales caractéristiques de ce diagramme de phases sont :

- existence de deux composés cristallins GeSe et $GeSe_2$: GeSe a une fusion non congruente autour de 640°C, et $GeSe_2$ a une fusion congruente à 740°C.

- existence de deux eutectiques : $Ge_{0.08}Se_{0.92}$ ($T_F \simeq$ 200°C) et $Ge_{0.4}Se_{0.6}$ ($T_F \simeq$ 570°C)

Avant que ce diagramme de phases ne soit bien établi de nombreux auteurs [4 à 8] avaient signalé la possibilité d'obtenir des composés amorphes $Ge_x Se_{1-x}$ à l'état massif.
La figure 2 donne une représentation du domaine d'amorphicité en précisant les modes de préparation utilisés suivant la composition. De façon générale les limites de ce domaine sont x=0 et x=0,40. Il faut souligner que les auteurs précités étudiaient surtout des composés ternaires qui dérivent de Ge_xSe_{1-x} par adjonction d'un "formateur de verre" tel que l'Arsenic.

Dans le domaine de composition où il est relativement facile d'obtenir des composés amorphes, $GeSe_2$ est le seul composé cristallin défini (mis à part le sélénium bien entendu). Peu d'auteurs se sont intéressés jusqu'à présent à la fabrication de ce cristal. Les procédés de préparation qu'ils ont utilisés sont soit le transport en phase vapeur avec l'iode comme agent transporteur [9] (des essais ont également eu lieu par sublimation simple ou assistée par un courant d'argon [10]) soit la méthode Bridgman [10,11] . Les cristaux ainsi préparés étaient lamellaires et de couleur jaune-orange. Ils avaient une structure orthorhombique avec 72 atomes dans la maille élémentaire. La structure cristalline a été

déterminée pour la première fois par IVANOV-EMIN [12] et a été confirmée et précisée par LIU-CHUN-HUA et al [10] . Mais il semble que le groupe d'espace donné dans la référence [10] soit faux [13]

Dans ce chapitre nous allons décrire les modes de préparation que nous avons utilisés pour l'obtention des composés amorphes Ge_xSe_{1-x} et du cristal $GeSe_2$ ainsi que la caractérisation de ces matériaux. Au cours de l'étude il est apparu que les cristaux de $GeSe_2$ que nous avons obtenus ne possèdent pas la structure déjà connue [14] . C'est pourquoi dans la dernière partie nous essayons de dégager les différences entre le $GeSe_2$ cristallin décrit dans la littérature et celui préparé au C.N.E.T.

II - PREPARATION ET CARACTERISATION DES COMPOSES AMORPHES Ge_xSe_{1-x} -

Le mode de préparation que nous avons utilisé est assez classique pour ce genre de composés. Les matériaux de départ (Se pureté 99,9995 % Mining Chemical Products et Ge intrinsèque 50 Ω/cm Vieille Montagne) sont introduits dans une ampoule de verre de silice, préalablement nettoyée et dégazée, avec les proportions désirées. L'ampoule est ensuite scellée sous un vide de 10^{-6} torr et introduite dans un four porté à environ 900°C. Dans l'étude préliminaire, le four était monté sur un bâti métallique de telle sorte qu'on pouvait le faire tourner manuellement autour d'un axe perpendiculaire à son axe propre, ceci afin d'assurer une bonne homogénéisation du liquide pendant la synthèse. La régulation en température du four était réalisée par un système de "tout ou rien" (simple relais) commandé par un thermocouple monté sur le four même. Après un palier d'environ 24 heures à 300°C, le retour à la température ambiante de l'ampoule contenant le mélange fondu se faisait suivant la composition, soit par refroidissement lent (retour à l'ambiante en 15 heures environ en laissant l'ampoule dans le four) soit par refroidissement rapide (trempe à l'air ou à l'eau en sortant l'ampoule du four).

Dans une deuxième phase de l'étude qui a conduit aux échantillons qui sont étudiés plus loin la préparation a été prise en charge par A. BRENAC à l'aide d'un four rotatif automatique qu'il a conçu et réalisé [15] . Ce four peut-être animé d'un mouvement alternatif permanent autour d'un axe perpendiculaire à son axe propre, en outre l'ampoule peut être animée d'une rotation alternative autour de son axe, ceci afin d'assurer une bonne homogénéisation des mélanges fondus. L'ampoule est conçue de telle sorte que l'on puisse mesurer en permanence la température en son sein grâce à l'introduction d'un thermocouple. Ce dernier permet ainsi l'enregistrement de la courbe de refroidissement du composé après la période d'homogénéisation (24 heures environ à une température comprise entre 600°C et 900°C suivant la composition) et commande par ailleurs la régulation en température du four

Les vitesses de refroidissement nécessaires pour obtenir un matériau amorphe sont très variables suivant la composition. C'est ainsi

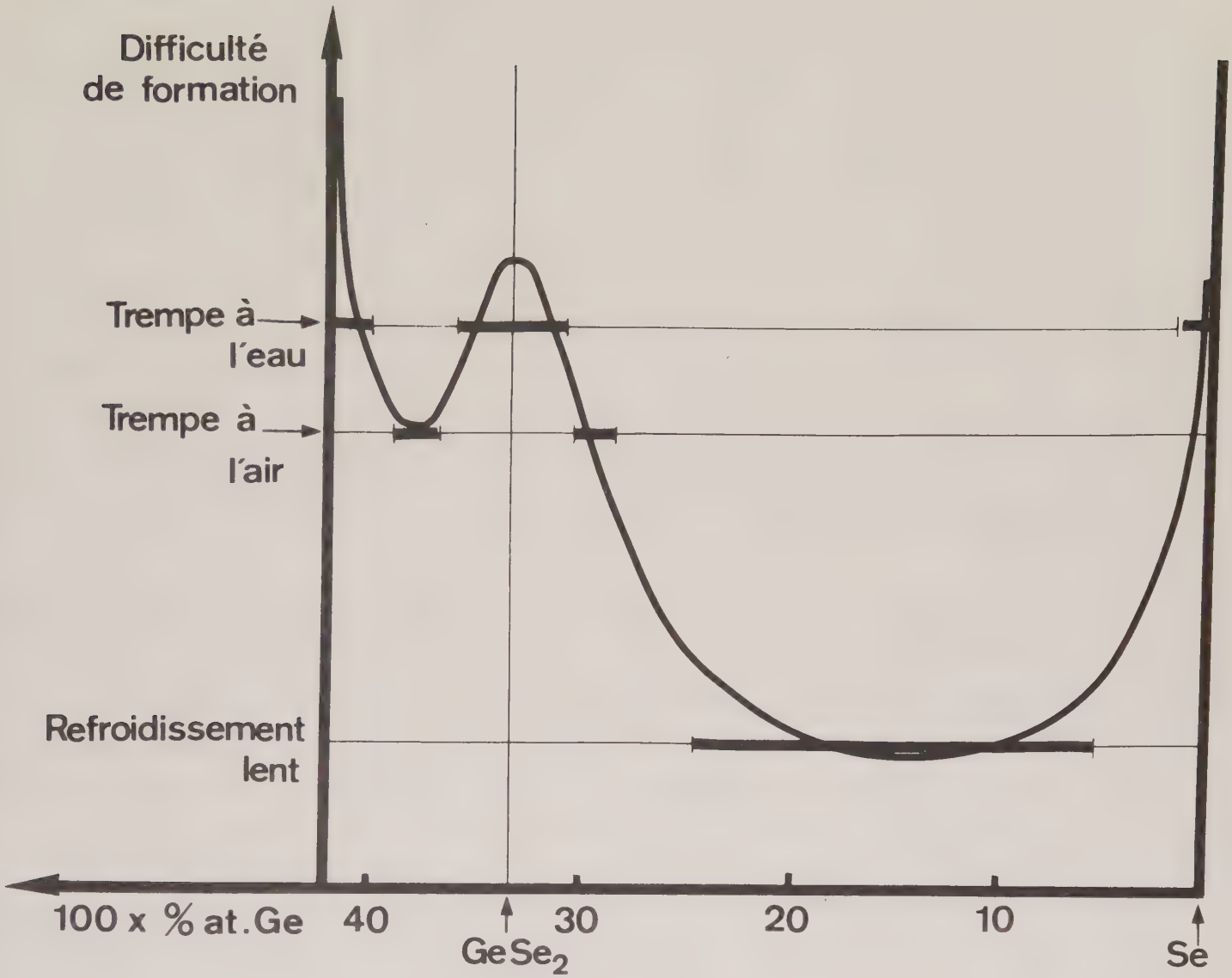


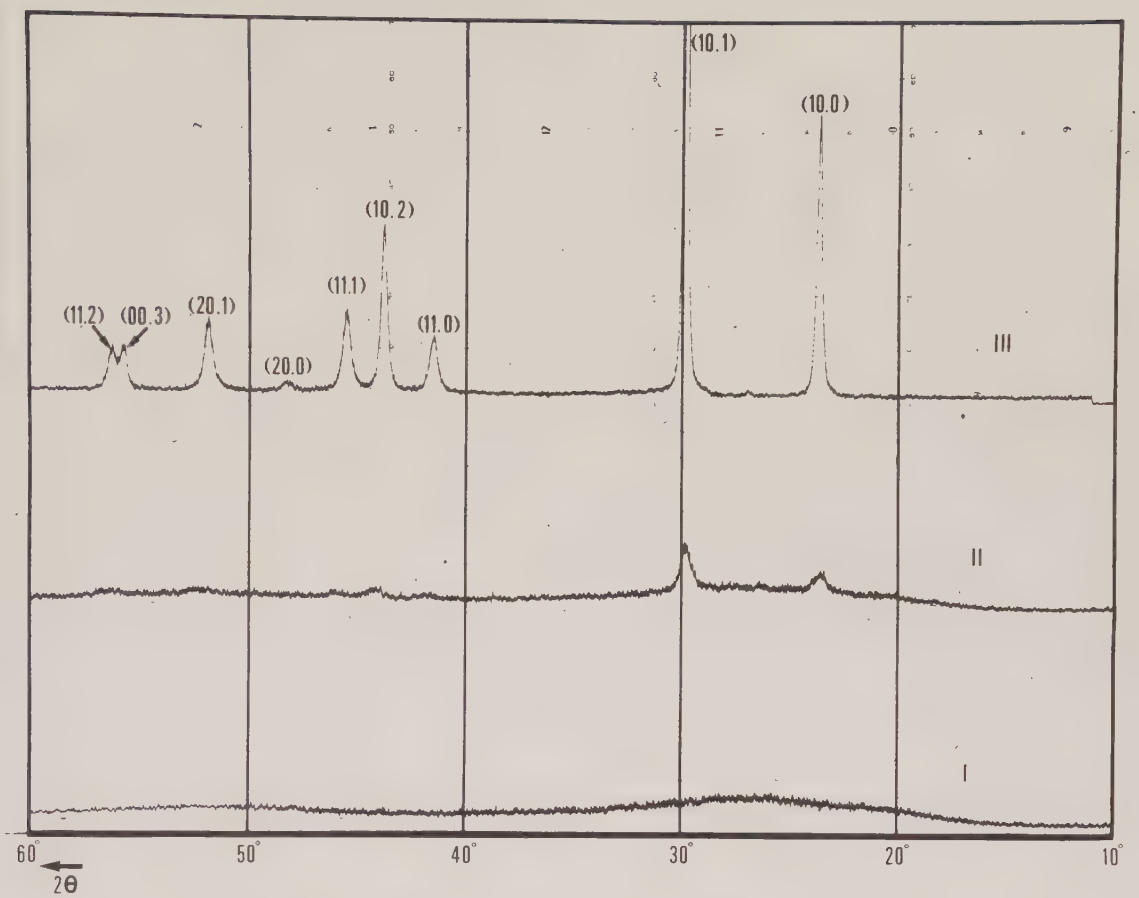
FIGURE 3 : Difficulté de formation des composés amorphes Ge_xSe_{1-x}. Cette grandeur est définie de façon arbitraire, elle donne grossièrement une idée de la vitesse de trempe nécessaire pour l'obtention d'un composé amorphe Ge_xSe_{1-x} à x donné. (Refroidissement lent ≃ 5°C/mn - trempe à l'air ≃ 2°C/s - trempe à l'eau ≃8°C/s).

que pour le sélénium et les compositions très voisines ($x \leq 0.04$ environ) il est nécessaire d'avoir recours à une trempe à l'air probablement à cause de la faible température de cristallisation du sélénium (120°C environ). Pour $0,05 \leq x \leq 0.25$ il suffit d'effectuer un refroidissement lent dans le four, l'alimentation électrique de celui-ci étant coupée (vitesse de refroidissement 5°C/mn). Pour des teneurs plus fortes en germanium il est nécessaire d'avoir recours à une trempe brutale soit à l'air (2°C/s) soit à l'eau (8°C/s). Pour les compositions voisines de $x = 0,33$ ($GeSe_2$ amorphe) la tendance à la cristallisation du matériau est très grande, c'est pourquoi il est nécessaire d'utiliser des ampoules plates de faible épaisseur afin d'augmenter la vitesse de trempe au sein du matériau. La figure 3 reproduit une représentation qualitative et imagée de la difficulté de formation des composés amorphes due à BRENAC (15). A peu de chose près ces résultats confirment ceux rapportés dans la littérature (4 à 8) (Fig. 2).

Les matériaux ainsi préparés (sauf pour les compositions voisines de $X = 0,33$) se présentent sous forme de lingots (longueur ≃ 10 cm, diamètre ≃ 17mm) qui sont ensuite découpés puis polis mécaniquement pour obtenir des échantillons à faces planes et parallèles d'épaisseurs comprise entre quelques centimètres et 100 µ . L'attaque par un bain sulfonitrique d'échantillons polis de 100 µ permet d'atteindre des épaisseurs de 5µ à 10µ tout en gardant une bonne qualité de surface. Pour $GeSe_2$ amorphe, le matériau est plus fragile (du fait des contraintes internes dues à la trempe brutale) mais il a été possible d'en extraire des échantillons exploitables pour des mesures physiques (absorption optique, diffusion Raman).

Nos composés ont fait l'objet de plusieurs contrôles classiques : rayons X, analyse par spectromètre d'absorption moléculaire, spectroscopie d'émission, microsonde électronique et microscopie à balayage. Les vérifications essentielles de qualité concernent l'homogénéité de composition et le caractère non cristallin.

L'étude à la sonde Castaing a permis de montrer que l'homogénéité



Spectres de diffraction X comparatifs du sélénium

Cu Kα
30 kV
30 mA
filtre Ni + discrim.

I/ Se amorphe
II/ Se partiellement recristallisé
III/ Se totalement recristallisé (phase hexagonale)

FIGURE 4 : Spectres de diffraction X comparatifs de la phase cristalline et de la phase amorphe d'un même matériau (Se).

macroscopique (testée par colorimetrie) subsistait à l'échelle du micron. Les fluctuations de x mises en évidence dans un même lingot sont inférieures à 3 % en valeur relative.

Les spectres de diffraction X réalisés de façon systématique permettent de vérifier l'état amorphe du matériau par l'absence totale de raies [Fig 4]

Un ensemble de mesures (densité, microdureté et température de dévitrification) et une étude approfondie de cristallisation effectuées par BRENAC et AZOULAY [15 , 16 , 17] sur tous ces composés ont conduit à une maîtrise parfaite de la fabrication et de la caractérisation de ces matériaux.

III - PREPARATION ET CARACTERISATION DE $GeSe_2$ CRISTALLIN -

Au titre de l'étude exploratoire du système Ge-Se, nous avons effectué quelques essais de préparation du cristal $GeSe_2$ par la méthode Bridgman qui, comme nous l'avons signalé en introduction, avait été employée dans d'autres laboratoires pour obtenir ce cristal [10,12]. Après fusion à 900°C pendant une vingtaine d'heures d'un mélange stoechiométrique de sélénium et de germanium ($GeSe_2$), la température du four est ramenée à 800°C. L'ampoule est ensuite extraite verticalement du four à une vitesse de 0,5 cm/heure dans un gradient de température de 20°/cm. Les cristaux ainsi obtenus,quoique de mauvaise qualité, ont l'aspect jaune et feuilleté mentionné dans les publications précitées. La composition chimique du composé est vérifiée par analyse chimique et par mesure à la microsonde Castaing. Les résultats sont en accord avec la formule chimique aux erreurs de mesure près (inférieures à 2 % en valeur relative). L'étude aux rayons X (le diagramme de poudre est seul praticable sur un cristal de cette qualité) faite par BURGEAT et LEROUX révèle que ces cristaux ont une structure cristalline distincte de celle rapportée jusqu'à présent dans la littérature [12 , 10] . Cette nouvelle structure [14] sera décrite plus loin.

Comme pour les composés amorphes Ge_xSe_{1-x} la préparation de ce cristal a été reprise par BRENAC et THOMAS également par la méthode Bridgman à l'aide d'un four plus élaboré (gradient de 45°/cm à la sortie du four). Les échantillons obtenus, de bien meilleure qualité cristalline, ont tous présenté un diagramme de diffraction X identique à celui trouvé sur les échantillons que nous avions préparés précédemment.

Afin de retrouver la variété cristalline de ce composé déjà connue dans la littérature plusieurs autres méthodes de préparation ont été utilisées : tirage sous encapsulation liquide de B_2O_3 [18] , croissance en phase vapeur soit à partir de $GeSe_2$ synthétisé en phase liquide, soit à partir des éléments Se et Ge en phase liquide en utilisant l'iode comme agent transporteur (14). Les monocristaux ainsi préparés présentent toujours le même dia-

TABLEAU 1 :

COMPARAISON DES VALEURS DE PARAMETRE DE MAILLE ELEMENTAIRE DANS LES DIFFERENTES PHASES DE $GeSe_2$ et GeS_2

$GeSe_2$ (I) [10]	GeS_2 [21]
Orthorhombique a = 6.953 ± 0.001 Å b = 12.220 ± 0.005 Å c = 23.036 ± 0.03 Å Z = 24 d_x = 4.72 d_m = 4.68 T_F = 740° ± 5°C ($\vec{a}$, $\vec{b}$) plan de clivage	Orthorhombique c = 6.86 ± 0.03 Å a = 11.66 ± 0.05 Å b = 22.34 ± 0.10 Å Z = 24 d_x = 3.05 d_m = 3.01 T_F = 825°C ($\vec{a}$, $\vec{c}$) plan des couches
$GeSe_2$ (II) [14]	GeS_2 [22]
Orthorhombique ou pseudo orthorhombique a = 7.037 ± 0.030 Å b = 11.826 ± 0.010 Å c = 16.821 ± 0.040 Å Z = 16 d_x = 4.390 d_m = 4.345 T_F = 740° ± 3°C ($\vec{a}$, $\vec{c}$) plan de clivage	Monoclinique c = 6.69 ± 0.08 Å a = 11.46 ± 0.05 Å b = 16.1 ± 0.5 Å β = 90°48' ± 9' Z = 16 d_x = 2.94 d_m = 2.88 T_F ≤ 875°C ($\vec{c}$, $\vec{b}$) plan des couches

gramme de diffraction X que les précédents et distinct de celui rapporté dans la littérature. Notons enfin que le recuit des composés amorphes Ge_xSe_{1-x} de compositions diverses ($0,2 < x < 0,4$) produit une cristallisation partielle en $GeSe_2$ présentant les mêmes raies X que les échantillons obtenus avec les autres modes de préparation (17).

Il est remarquable que par des méthodes d'obtention du cristal $GeSe_2$ aussi différentes que celles qui viennent d'être énumérées ce soit toujours la nouvelle variété cristalline qui soit préparée distincte de celle identifiée jusqu'à présent. Le problème de savoir pourquoi nous obtenons une forme cristalline plutôt que l'autre n'est pas encore élucidé.

Dans ce qui suit nous allons présenter la structure cristalline de ce nouveau cristal ainsi que quelques caractérisations diverses.

Structure cristalline

Les paramètres cristallins sont donnés dans le tableau 1 [14] . A la précision des déterminations angulaires (quelques dizaines de minutes) le cristal est orthorhombique.

Ce cristal a une structure lamellaire ou structure en couches. Il est facilement clivable . Le plan de clivage contient les axes $\vec{a}$ et $\vec{c}$ et est perpendiculaire à l'axe $\vec{b}$. Il n'a pas été possible jusqu'à présent de déterminer le groupe spatial et la structure cristalline car il est difficile de mettre en forme de petits échantillons exploitables en radio-cristallographie (des aiguilles de 200 µ de diamètre sont nécessaires).

La maille élémentaire est constituée de 48 atomes, mais on n'a aucune indication ni sur le nombre de couches atomiques dont elle peut être formée, ni sur l'empilement relatif des différentes couches.

Analyse au microscope polarisant

Les analyses rapportées dans ce qui suit concernent les cristaux préparés par BRENAC et son équipe par la méthode Bridgman.

Un examen au microscope polarisant d'échantillons taillés parallèlement au plan de clivage révèle l'existence de quelques inclusions en volume, probablement dues à l'insertion entre feuillets d'un faible excès de sélénium ou de germanium. Sur des échantillons fraîchement clivés, il apparaît des défauts en surface; ceci indique qu'au cours du clivage les feuillets ne se détâchent pas de façon parfaitement plane (matériau très mou). Il semble que le mode de clivage le moins dommageable pour l'état de surface soit le pelage à l'aide d'un ruban adhésif.

Il est difficile de tailler perpendiculairement au plan de clivage des échantillons suffisamment minces et de bonne qualité optique. Comme on le verra plus loin,une technique d'enrobage nous a permis de tourner cette difficulté. L'examen de tels échantillons au microscope polarisant montre qu'il se produit au découpage un glissement des feuillets les uns par rapport aux autres. Cependant ce glissement ne se fait pas de façon continue sur toute la largeur de l'échantillon, et il est possible d'isoler ainsi des zones de dimensions confortables (environ 1 x 6 mm sur 1 mm d'épaisseur), exploitables pour des mesures optiques. Cette analyse macroscopique permet en quelque sorte de sélectionner rapidement les échantillons : la vérification essentielle de qualité étant l'obtention d'une bonne extinction entre polariseur et analyseur croisés.

Ceci n'est qu'un premier aspect de l'analyse au microscope polarisant le deuxième aspect étant l'étude de l'anisotropie des propriétés optiques.

La figure d'interférences obtenue avec des échantillons taillés parallèlement au plan de clivage et une incidence perpendiculaire à

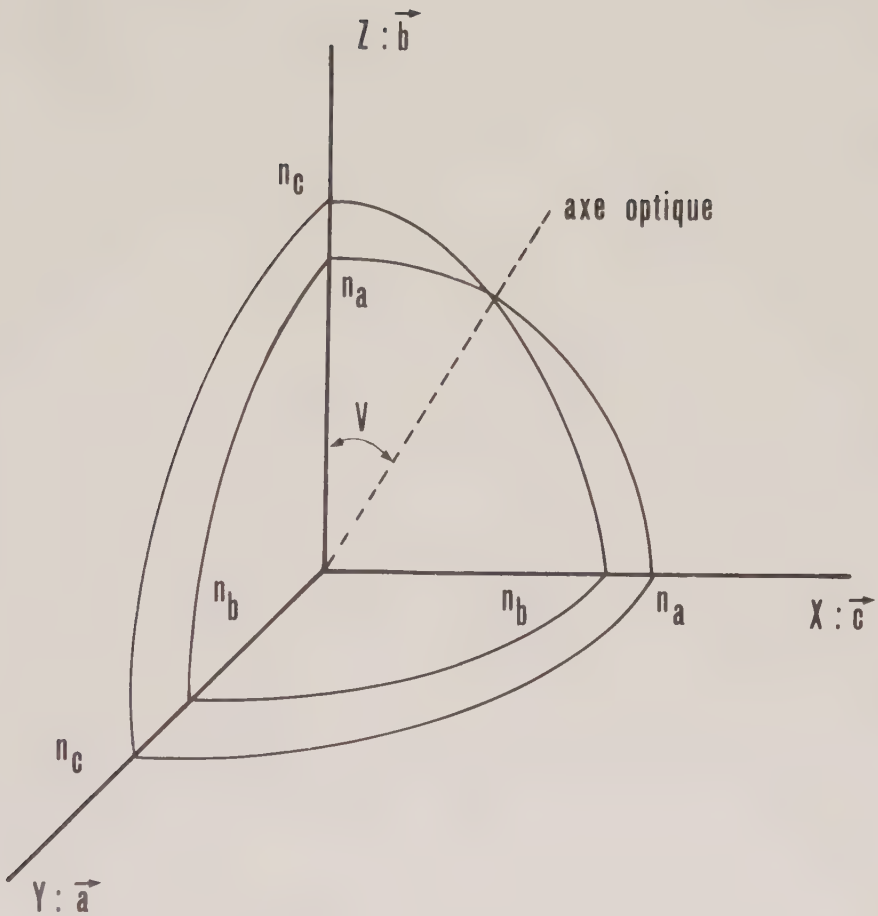


FIGURE 5 : surface des indices de $GeSe_2$ monocristallin à la température ambiante : cristal biaxe :

$$n_c - n_a \simeq 0{,}130 \pm 0{,}005$$
$$n_c - n_b \simeq 0{,}36 \pm 0{,}01$$
$$2V \simeq 70°$$

La plus forte anisotropie d'indice est observée perpendiculairement au plan de clivage.

à ce plan montre un double foyer ce qui indique le caractère biaxe de ce cristal. Les axes cristallins déterminés auparavant par analyse aux rayons X sont les "lignes neutres". Le "plan optique", formé par les deux "axes optiques", est perpendiculaire au plan de clivage : il contient les axes cristallins $\vec{b}$ et $\vec{c}$. Par construction de l'ellipsoïde des indices le "plan optique" contient nécessairement les axes cristallins correspondant au grand indice et au petit indice et est perpendiculaire à l'axe cristallin correspondant à l'indice moyen. Des mesures d'indices et de birefringence (chapitre III) à une longueur d'onde de 7500 Å, donc assez loin de la limite d'absorption, du matériau (5000 Å environ) ont donné les valeurs suivantes

$$n_a \simeq 2.95 \pm 0.03$$

$$n_c \simeq 3.08 \pm 0.03$$

$$|n_a - n_c| \simeq 0.130 \pm 0.005$$

$$|n_c - n_b| \simeq 0.36 \pm 0.01$$

D'après ces résultats et les considérations précédentes on a :

$$n_b < n_a < n_c$$

$GeSe_2$ est par conséquent [19] un cristal biaxe positif.

Les deux "axes optiques" font entre eux un angle inférieur à 90° ($2V \simeq 70°$ environ) de part et d'autre de l'axe $\vec{b}$, ce qui est en accord avec les valeurs des indices. La figure 5 résume ces résultats en donnant la surface des indices à la température ambiante.

L'étude de la dispersion des axes optiques en fonction de la longueur d'onde en utilisant differents filtres ne permet pas d'apprécier de façon très précise la différence entre un cristal monoclinique ayant un angle β très voisin de 90° et un cristal orthorhombique. Dans ce sens l'étude aux rayons X doit donner des résultats plus précis.

Analyse chimique

Dosage du germanium et du sélénium

Les méthodes d'analyse utilisées sont la spectrophotométrie d'absorption moléculaire et la sonde Castaing : les deux méthodes donnent des résultats comparables. Le rapport atomique Ge/Se mesuré est toujours compris entre 0.48 et 0.52.

Dosage des impuretés

Les impuretés sont dosées par spectrographie d'émission. Les impuretés principales sont : Cu [50 à 200 ppm] , Ca [50 à 200 ppm] Si [10 à 100 p.p.m.] , Mg [10 à 50 p.p.m.]

On a noté également dans certains lingots la présence de Sn , Pb , Fe , Al et Ag [1 à 20 p.p.m] .

IV - SUR UNE NOUVELLE FORME CRISTALLINE DE $GeSe_2$ -

Nous allons tenter de préciser les différences entre les deux variétés cristallines de $GeSe_2$ en comparant nos résultats avec ceux de la littérature. Ces derniers sont très peu nombreux (en tout 5 publications) et laissent une impression d'incertitude. Les causes de ces incertitudes apparaîtront tout au long de ce paragraphe.

Par commodité nous noterons ici , comme dans la référence [14], $GeSe_2$ (I) la phase décrite dans la littérature et $GeSe_2$ (II) la nouvelle variété obtenue au C.N.E.T.

Structure

Les deux cristaux sont des composés lamellaires

Les diagrammes de diffraction X sur poudre obtenus avec $GeSe_2$ (I) [10] et GeSe (II) [14] sont nettement différents. Les paramètres cristallins, qui en sont déduits, sont reportés dans le tableau 1. Il apparait d'après ces valeurs que les deux variétés diffèrent essentiellement par :

- la taille de la maille élémentaire : 72 atomes dans $GeSe_2$ (I), 48 atomes dans $GeSe_2$ (II)

- l'orientation de la maille élémentaire par rapport au plan de clivage : dans $GeSe_2$ (I) la grande dimension est perpendiculaire au plan de clivage, dans $GeSe_2$ (II) le plan de clivage contient la plus petite et la plus grande dimension.

Il est probable que le mode d'empilement relatif des feuillets élémentaires est responsable en grande partie de ces différences, comme il est souvent le cas dans des composés lamellaires (exemple GaSe) mais il n'existe aucun résultat dans ce sens. Les nombres de feuillets dont les mailles élémentaires sont constituées dans les deux variétés devraient

être dans le même rapport que les dimensions perpendiculaires au plan de clivage : ce rapport est voisin de 2 (c(I)/b(II) = 1.95).

Afin d'aller un peu plus loin dans la connaissance des structures de ces cristaux on peut, comme cela a été fait auparavant par d'autres auteurs [10 , 2 , 14], mettre à profit l'étroite analogie existant entre les variétés cristallines de $GeSe_2$ et GeS_2 .
Le tableau 1 rassemble les données cristallographiques relatives aux variétés cristallines de GeS_2 (20,21,22) (mis à part la variété haute pression [23]). Ce tableau fait ressortir un parallèlisme étroit entre les quatre dichalchogènures en ce qui concerne les systèmes cristallins les valeurs des paramètres , l'orientation du plan des couches par rapport aux axes cristallins et le rapport des masses spécifiques des deux variétés de $GeSe_2$ et GeS_2 .

GeS_2 (I) est le seul cristal dont la structure soit relativement bien connue (24) :

- chaque atome de germanium a quatre premiers voisins soufre formant ainsi un tetraèdre GeS_4 : il existe en fait deux types de tétraèdres tous deux non réguliers.

- chaque atome de soufre a deux premiers voisins germanium : il existe trois valeurs d'angle de liaison au niveau du soufre (98°, 104° et 107°)

Cet environnement local (coordinance 4 et 2) est présent également dans toutes les autres variétés cristallines de GeS_2 [21 , 22 , 23] . On peut s'attendre très certainement étant donné la similitude des deux systèmes à ce que le même environnement local se retrouve dans les variétés de $GeSe_2$. L'étude cristallographique n'est cependant pas encore assez avancée pour qu'on puisse tirer des conclusions définitives. Ce point sera abordé plus en détail au chapitre II .

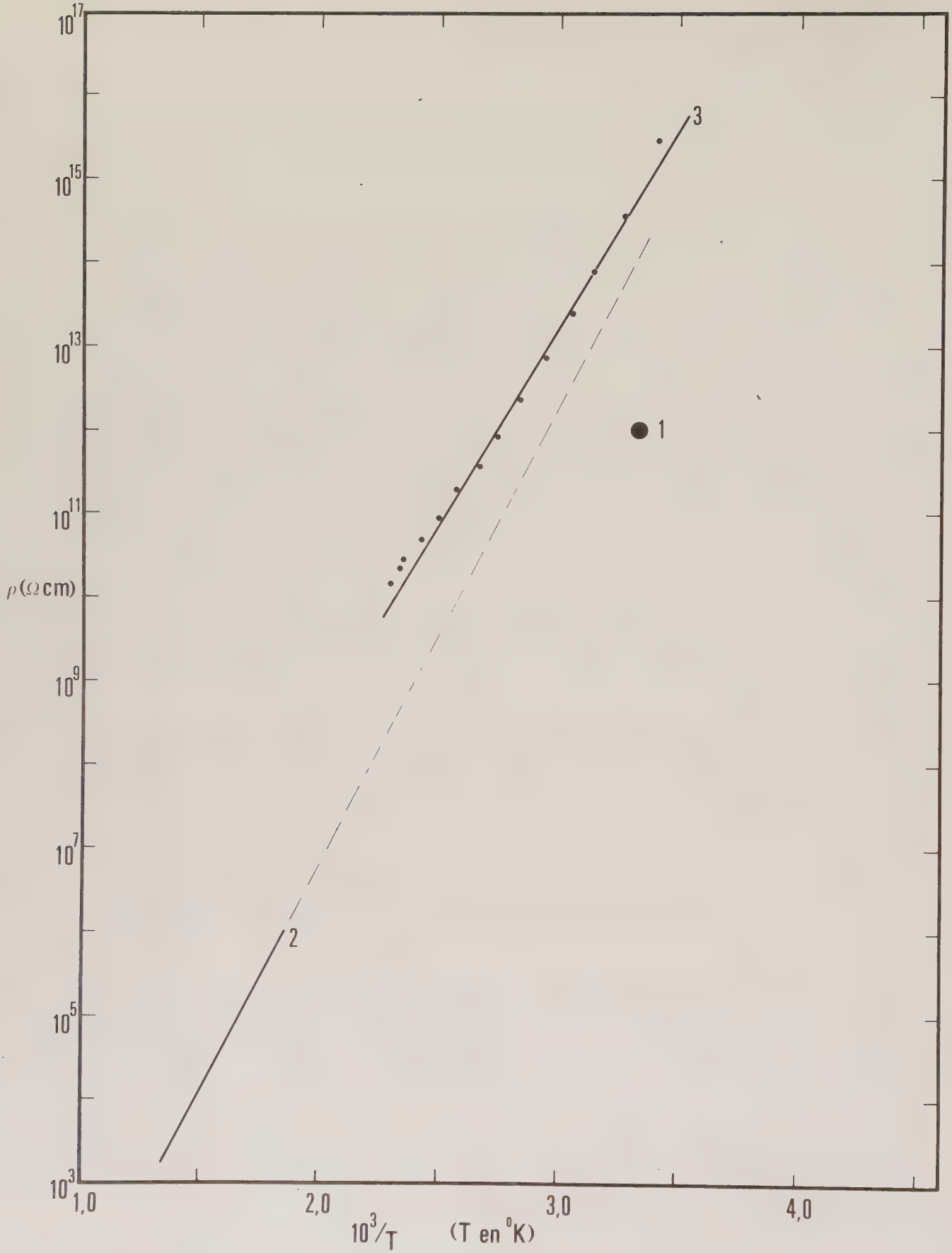


FIGURE 6 : Résistivité en fonction de la température des deux variétés cristallines de $GeSe_2$.
(1) et (2) : $GeSe_2$ (I) phase décrite dans le littérature réf |10| et |25|
(3) : $GeSe_2$ (II) phase C.N.E.T. réf |26|
$GeSe_2$ (II) présente la plus forte résistivité.

Propriétés de transport

$GeSe_2$ (I) et $GeSe_2$ (II) sont des semiconducteurs ayant des résistivités très élevées ce qui rend les mesures particulièrement délicates. LIU CH'UN-HUA et al [10] donne une résistivité de 10^{12} Ω cm à 300°K pour $GeSe_2$ (I). Reppelons que c'est dans cette publication (10) qu'est mentionnée l'étude aux rayons X de $GeSe_2$ (I) .

ASANABE [25] a mesuré la résistivité en fonction de la température entre 500°K et 700°K . Il en déduit une énergie d'activation de l'ordre de 2.3 eV. Mais l'auteur indique simplement le mode de préparation utilisé pour synthétiser son échantillon (méthode Bridgman) sans préciser quelle est la structure du cristal ainsi obtenu. Il est mentionné toutefois que c'est un cristal jaune présentant une forte tendance au clivage.

Des mesures du même type faites au C.N.E.T par DELORME [26] dans $GeSe_2$ (II) entre 300°K et 450°K conduisent à une énergie d'activation de l'ordre de 2eV.

La figure 6 regroupe ces trois résultats. A la température ambiante on a donc 10^{12} Ωcm pour $GeSe_2$ (I) et 10^{15} Ωcm pour $GeSe_2$ (II). La valeur extrapolée d'après la référence [25] est de 10^{14} Ωcm donc plus proche de celle de $GeSe_2$ (II), de ce fait il est probable que l'échantillon utilisé par ASANABE (25) soit du $GeSe_2$ (II) .

Ces résultats ne sont pas concluants et on est tenté de dire que la variété $GeSe_2$ (II) préparé au C.N.E.T. est plus pure que celle préparée par LIU CH'UN-HUA et al [10] ce qui peut-être un élément de réponse au changement de phase constaté entre les deux laboratoires. Une suggestion analogue est faite par l'équipe précitée (LIU CH'UN-HUA, PASHIMKIN et NOVOSELOVA [27]) en ce qui concerne GeS_2 .

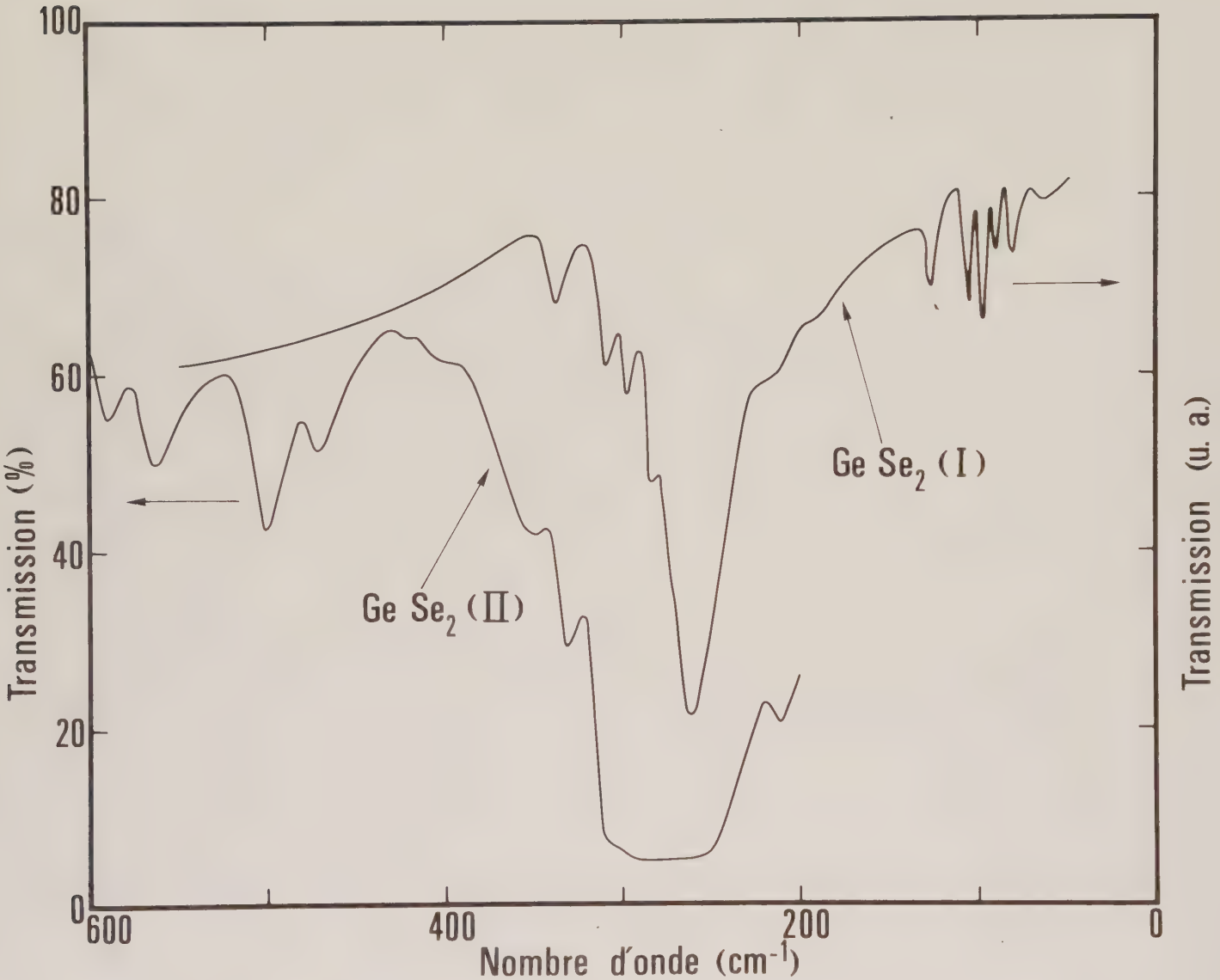


FIGURE 7 : Transmission infrarouge de $GeSe_2$ monocristallin
$GeSe_2$ (I) : phase décrite dans la littérature Réf |28|
$GeSe_2$ (II) : phase C.N.E.T.
La différence de transmission entre ces deux phases cristallines apparaît entre 400 cm^{-1} et 600 cm^{-1}

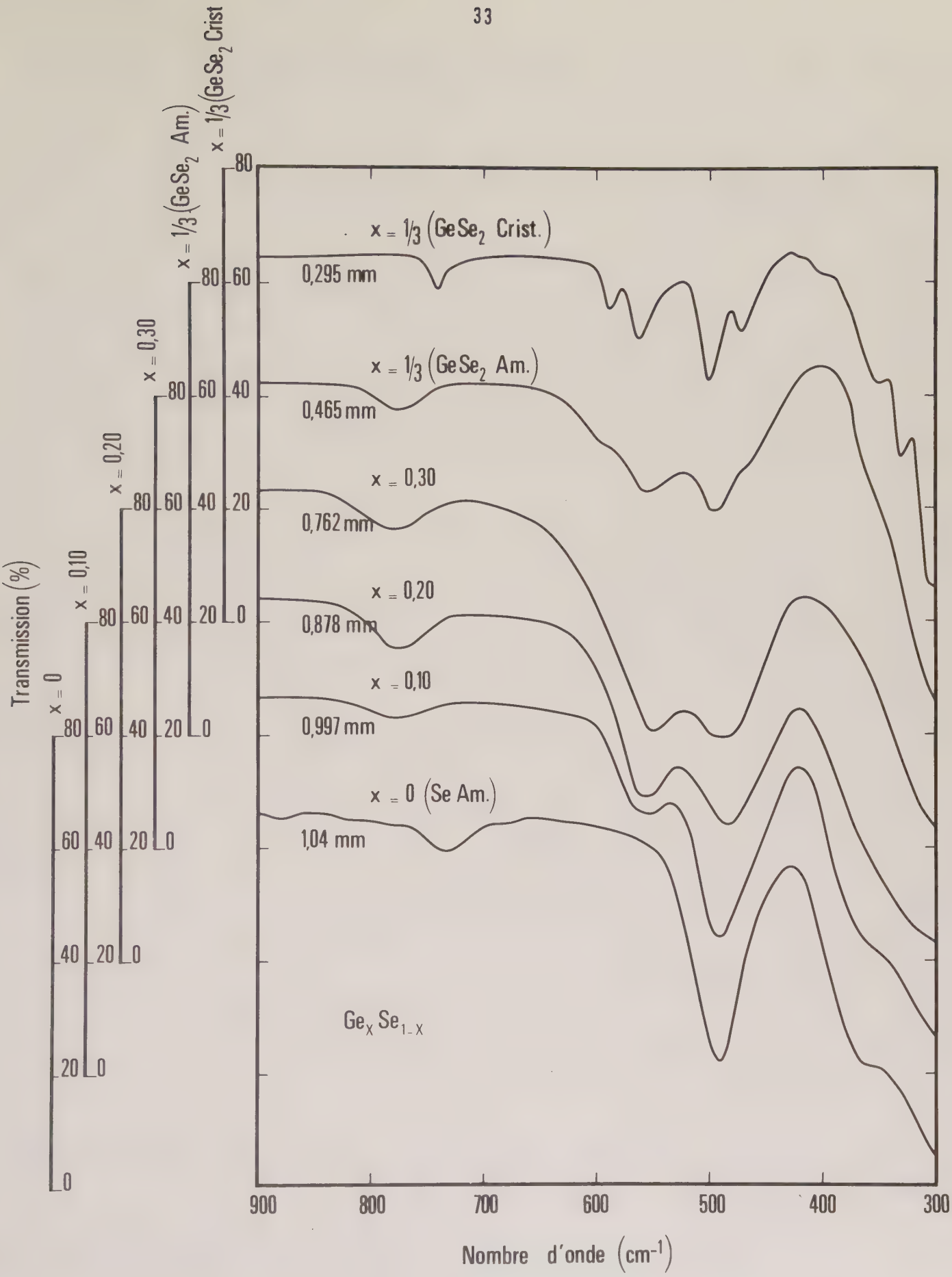


FIGURE 8 : Transmission infrarouge des composés $Ge_x Se_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1/3$) : la raie d'absorption centrée à 560 cm^{-1} dont l'intensité est approximativement proportionnelle à x, peut être probablement attribuée à un Ge dans un environnement Se Réf |29|. Les spectres de $GeSe_2$ cristallin et amorphe présentent une nette ressemblance.

Propriétés optiques

Absorption infrarouge

Des mesures d'absorption infrarouge ont été faites par ZAKHAROV et al [28] en lumière non polarisée et à la température ambiante entre 50 cm^{-1} et 550 cm^{-1} . Ces auteurs n'indiquent pas l'origine de leurs cristaux mais insistent bien sur le fait que c'est un cristal ayant la structure déterminée dans la référence [10] ($GeSe_2$ (I)) . L'échantillon utilisé est en poudre et son épaisseur n'est pas précisée.

Nous avons également effectué des mesures d'absorption infrarouge à la température ambiante, avec un échantillon monocristallin de $GeSe_2$ (II) (épaisseur ≃ 0,295 mm) en lumière non polarisée, l'incidence étant perpendiculaire au plan de clivage. L'appareil utilisé est un spectromètre Perkin-Elmer type 577 (gamme spectrale 200 à 4000 cm^{-1}).

Sur la figure 7 nous donnons le spectre que nous avons obtenu ainsi que celui rapporté dans la référence [28]. Ces deux spectres mettent en évidence une large bande d'absorption entre 200 et 350 cm^{-1} qui ne se modifie pas notablement quand on passe de l'une à l'autre des deux variétés cristallines. La différence apparaît autour de 500 cm^{-1}. Pour $GeSe_2$(I) il n'y a pas d'accident dans cette région du spectre alors que pour $GeSe_2$(II) il existe toute une structure bien différenciée entre 450 et 600 cm^{-1}.

De plus cette structure existe sur tous nos composés amorphes Ge_xSe_{1-x} ($0 < x < 1/3$) dont nous avons mesuré l'absorption infrarouge dans les mêmes conditions expérimentales que pour $GeSe_2$ (II) (Fig.8). Il est à noter que nos résultats sur les composés Ge_xSe_{1-x} sont en accord avec ceux de STOURAC et al (29).

Réflectivité

Des mesures de réflectivité ont été faites par SOBOLEV et

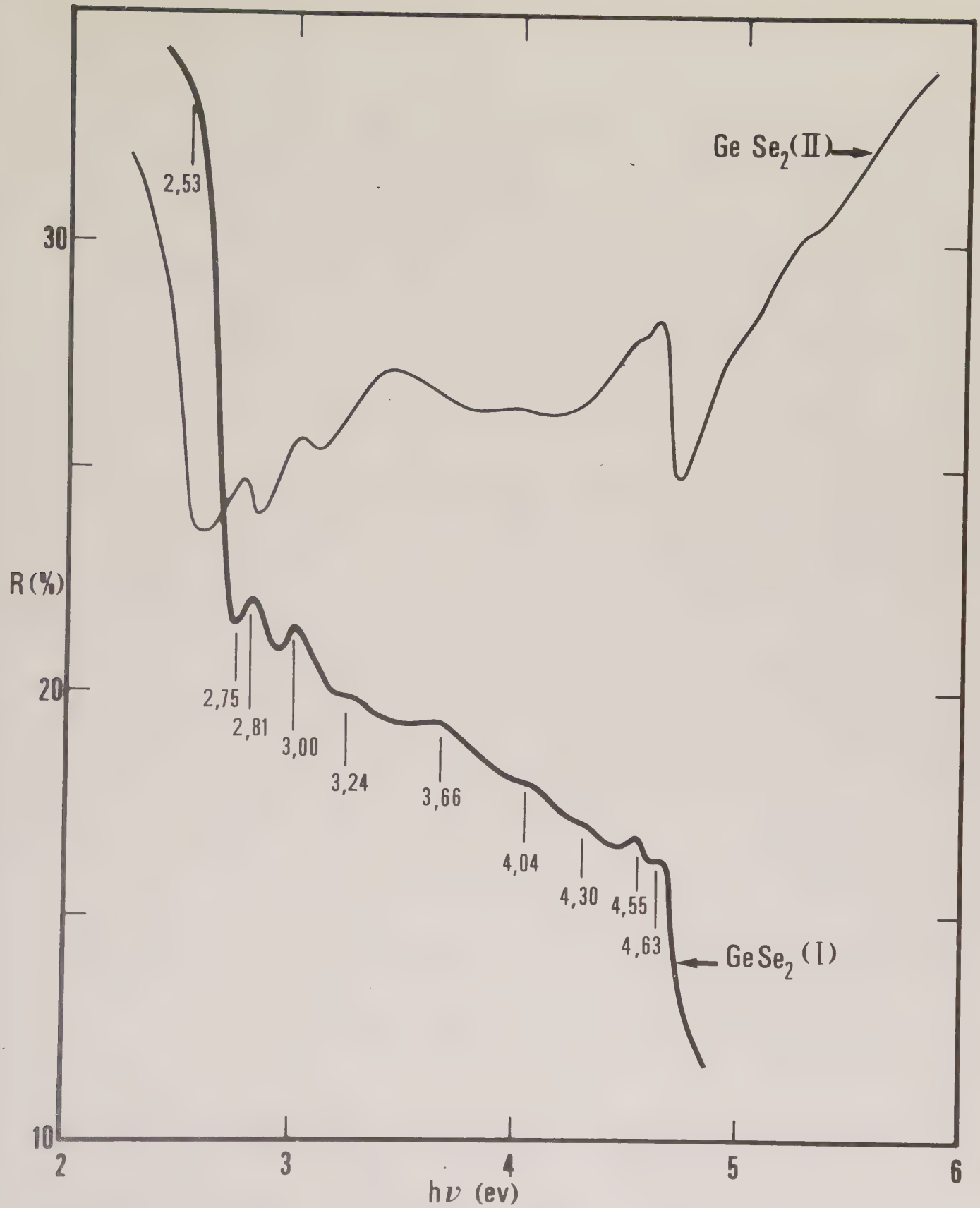


FIGURE 9 : Spectres de réflectivité en lumière non polarisée de $GeSe_2$ monocristallin à 80°K environ :

$GeSe_2$ (I) : phase décrite dans la littérature Réf |30|
$GeSe_2$ (II) : phase C.N.E.T.

Les structures centrées autour de 2,8 eV et de 4,6 eV se retrouvent sur les deux spectres. La décroissance du coefficient de réflexion observée à basse énergie (2,6 eV) est due à la réflexion par la face arrière des échantillons.

DONETSKIK [30] dans la gamme 2 à 5 eV en lumière non polarisée à deux températures (293°K et 77°K) . Les cristaux ainsi étudiés [30] ont été synthétisés par transport en phase gazeuse, et sont supposés avoir la structure $GeSe_2$ (I) sans qu'il ne soit fait mention d'aucune caractérisation par rayons X. Nous le considérons donc comme tel. Les spectres obtenus avec deux échantillons ne présentent pas la même allure. Pour l'un des échantillons le coefficient de réflexion passe de 40 % à 15 % entre 2 et 5 eV, pour l'autre échantillon le coefficient de réflexion reste pratiquement constant autour de 5 % dans la même gamme spectrale. Cette dernière valeur semble anormalement faible. Toutefois les structures observées sur les spectres sont indépendantes de l'échantillon considéré. Sur la figure 9 nous reproduisons l'allure d'un des spectres, obtenu à 77°K, en précisant les positions des accidents identifiés par SOBOLEV et al [30] . Il existe une dizaine d'accidents. Les deux premiers (2.53 eV et 2.75 eV) , dûs très certainement à la réflexion par la face arrière des échantillons, permettent de déduire un coefficent de tempéra de l'ordre de $-9 10^{-4}$ eV/°K . Les autres accidents correspondant aux transitions bande à bande sont plus ou moins contrastés, les plus marqués sont cependant la structure autour de 2.8 eV et celle autour de 4.6 eV La dépendance en fonction de la température de cette dernière structure n'est pas très nette, par contre la première dépend fortement de la température avec un coefficient de température compris entre $-5 10^{-4}$ eV/°K et $-8 10^{-4}$ eV/°K.

L'étude en réflectivité de la variété $GeSe_2$ (II) sera abordée en détail au chapitre III. Nous donnons cependant ici le spectre obtenu en lumière non polarisée avec une incidence perpendiculaire au plan de clivage pour une température T ≃ 80°K [Fig 9].

Il existe une grande similiture entre les résultats de SOBOLEV [30] et les nôtres (Fig.9). Les deux spectres présentent des accidents, qui se situent, à peu de chose près, aux mêmes énergies, alors qu'on aurait pu s'attendre à ce que le spectre de $GeSe_2$ (I) soit plus complexe que celui de $GeSe_2$ (II) étant donné que sa maille élémentaire est plus grande. Les structures principales autour de 2.8 eV et de 4.6 eV se retrouvent sur

les deux spectres. De plus les coefficients de température donnés dans la référence [30] sont du même ordre de grandeur que ceux que nous avons déterminés (Chapitre III)

Il serait très hasardeux de vouloir pousser plus loin la comparaison et surtout de conclure.

Absorption optique

En ce qui concerne la limite d'absorption de $GeSe_2$ (I) il existe deux publications [31, 32] dues apparemment à la même équipe (Institut des semiconducteurs - KIEV). Les échantillons utilisés sont préparés par la méthode de Bridgman avec un mode operatoire identique au nôtre. La variété cristalline obtenue est cependant $GeSe_2$ (I) .

GAVALESHKO, KURIK et SAVCHUK [31] ont étudié la limite d'absorption en lumière non polarisée à plusieurs températures et en fonction de l'énergie des photons incidents. Ces auteurs analysent leurs résultats sur le coefficient d'absorption par des lois en puissance , et établissent ainsi que le seuil fondamental de $GeSe_2$ (I) correspond à des transitions indirectes, avec la participation de phonons, suivies de très près par des transitions directes. La bande interdite directe est de 2.485 eV à 300°K et de 2.690 eV à 0°K ($d E_0/dT \simeq -7\ 10^{-4}$ eV/°K). Ces valeurs sont en accord avec celles données par SOBOLEV et al [30] à partir des mesures de réflectivité.

BLAZHKIV, KURIK et ZHMURKO [32] ont fait une étude plus fine en faisant intervenir la polarisation. L'analyse des résultats est faite non plus par la méthode des puissances, mais à l'aide de la loi d'Urbach (chapitre III) . Ceci permet aux auteurs précités de conclure que $GeSe_2$ (I) a un seuil fondamental correspondant à des transitions directes et dépendant très peu de la polarisation ($Eg // \vec{a}$ = 2,772 eV, $Eg // \vec{b}$ = 2.782 eV à 0°K). Les caractéristiques principales de la limite d'absorption sont dues dans ce cas à une interaction exciton-phonon.

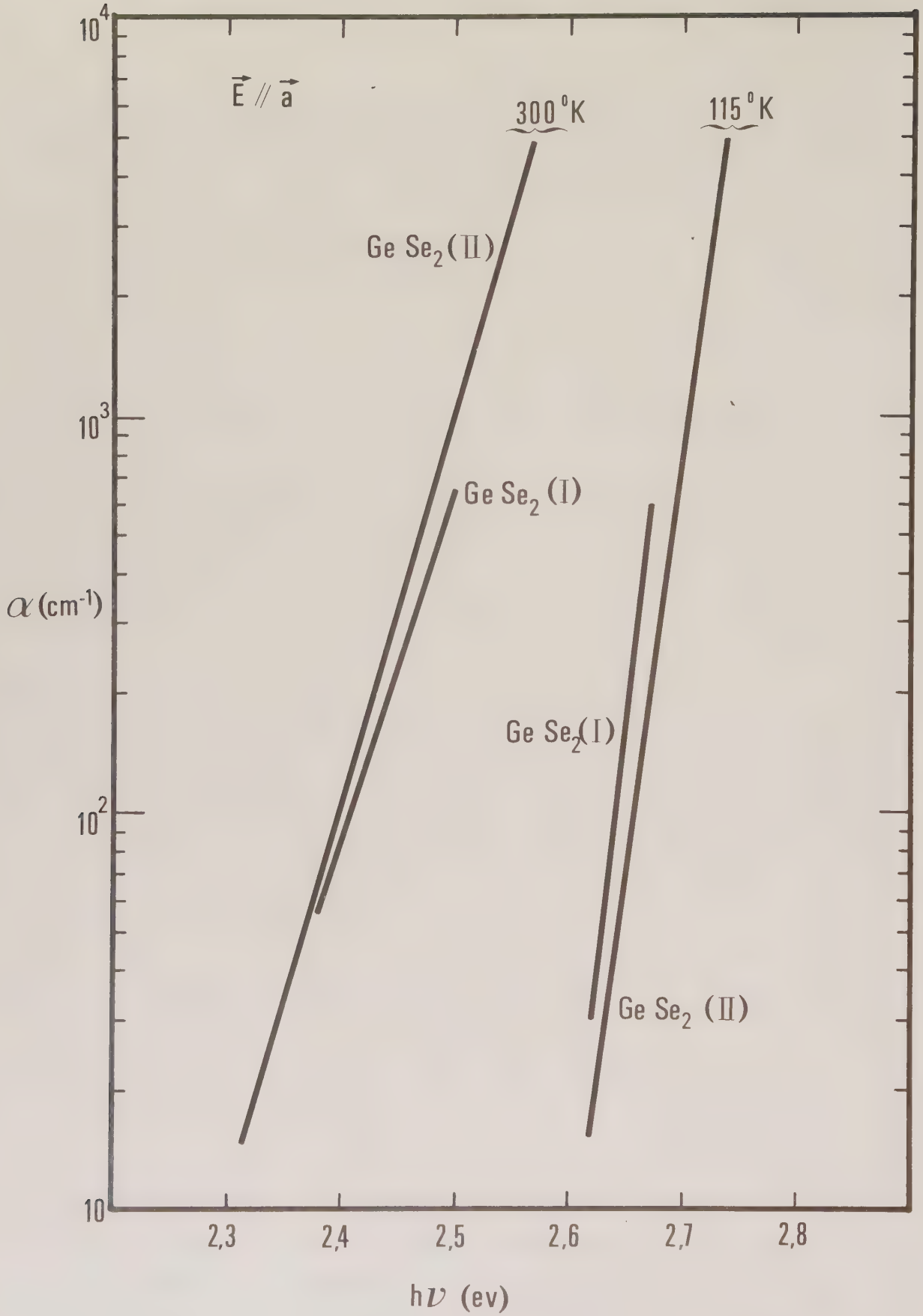


FIGURE 10 : Limites d'absorption optique à deux températures de $GeSe_2$ monocristallin pour une incidence perpendiculaire au plan de clivage et une polarisation parallèle à l'axe $\vec{a}$.

$GeSe_2$ (I) : phase décrite dans la littérature Réf |32|

$GeSe_2$ (II): phase C.N.E.T.

Les courbes pour ces deux phases cristallines sont très voisines.

Le coefficient σ qui dans une loi d'Urbach (chapitre III) rend compte de la force de ce couplage exciton-phonon est de 0.47 pour une polarisation parallèle à $\vec{a}$ et 0.48 pour une polarisation parallèle à $\vec{b}$. L'énergie des phonons intervenant dans cette interaction est de 15 meV (121 cm^{-1}) et ne dépend pas de la polarisation.

Comme pour la réflectivité, nous aborderons plus en détail l'étude de la limite d'absorption de nos échantillons $GeSe_2$ (II) au chapitre III . Mais on peut déjà annoncer que les coefficients d'absorption que nous obtenons sont du même ordre de grandeur que ceux donnés dans la référence [32] . Sur la figure 10 nous donnons les variations du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons à deux températures (300°K et 115°K) avec incidence perpendiculaire au plan de clivage, la polarisation étant parallèle à l'axe $\vec{a}$ pour les deux variétés cristallines : les courbes sont très voisines. La limite d'absorption avec une polarisation parallèle à l'autre axe cristallin n'est pas donnée dans la référence [32], mais on y indique qu'elle est très proche de celle obtenue avec l'autre polarisation, c'est également ce que nous constatons (chapitre III) . L'analyse de nos résultats bien qu'elle fasse apparaitre quelques différences (chapitre III) (vérification de la loi d'Urbach, dépendance en fonction de la polarisation) conduit à une conclusion analogue à celle de la référence [32]: $GeSe_2$ (II) a une bande interdite directe de Eg = 2.83 ± 0.04 eV (Eg = 2.78 ± 0.02 eV pour $GeSe_2$(I))avec une participation importante de phonons (ou impuretés) pour des énergies de photons inférieures à cette valeur.

D'après l'étude aux rayons X, indiscutablement nous sommes en présence de deux phases cristallines distinctes. Toutefois la comparaison entre les résultats partiels et imprécis rapportés dans la littérature et les nôtres, ne permet pas de différencier aussi nettement ces deux variétés cristallines. Comme nous l'avons déjà signalé, le problème de savoir pourquoi nous obtenons, dans notre laboratoire, une forme cristalline plutôt que l'autre reste entièrement

posé. Ceci est une étude en soi qui s'annonce difficile car les deux variétés ont la même température de fusion (T_F = 740° ± 5°C) et que des méthodes apparemment analogues de préparation conduisent suivant le lieu géographique à des formes cristallines distinctes.

Il faut souligner brièvement ici ce qui fait l'originalité de $GeSe_2$. Ce composé appartient à une famille de cristaux dits "lamellaires" (à cause de leur structure en feuillets) du type MX_2 où M est un élément de la colonne IV A ou IV B et X un élément de la colonne VI B de la classification périodique des éléments. On distingue généralement dans ces matériaux les propriétés "interfeuillets" des propriétés 'intrafeuillets". La nature et la force des liaisons interfeuillets étant sans aucun doute différentes de celles des liaisons intrafeuillet. On s'accorde généralement sur un modèle où les liaisons intrafeuillet sont fortes à caractère covalent fortement dominant, alors que les liaisons interfeuillets sont faibles, de type Van der Waals.

Ces dernières années, beaucoup de travaux ont été consacrés aux composés ou M est métal de transition [33]. Les modèles théoriques, de structure électronique, proposés pour ces matériaux, sont fondés sur l'existence des électrons de la couche "d" du métal de transition. Plus récemment certains auteurs se sont intéressés à $SnSe_2$ et SnS_2 [34] qui font partie de la même famille mais où les électrons "d" n'interviennent plus. Ceci est certainement encore plus vrai pour $GeSe_2$. Mais contrairement à tous ces composés où on a une coordinance 6 pour M et 3 pour X (SnX_2 compris) il semble, comme on le montrera plus loin, que pour $GeSe_2$ on ait une coordinance 4 pour Ge et 2 pour Se. $GeSe_2$ marque donc une transition vers un caractère plus covalent dans cette famille de composés.

V - CONCLUSION -

En ce qui concerne la préparation, la part de notre travail a été pour l'essentiel, l'étude préliminaire qui a permis de poser les problèmes et de démarrer l'étude. Les échantillons utilisés dans la suite de ce travail ont été élaborés et caractérisés au département C.C.M. (P.E.C. - C.N.E.T.)

Nous avons montré qu'il est possible de préparer des composés amorphes Ge_xSe_{1-x} dans une grande gamme de composition ($0 \leqslant x \leqslant 0.42$), par fusion en ampoules scellées avec un refroidissement plus ou moins rapide suivant x . Notre définition implicite d'un matériau amorphe est fondée sur le mode d'obtention, et sur l'absence de raies dans le spectre de diffraction de rayons X dans ce matériau. Tous les échantillons utilisés par la suite répondent à cette définition opérationnelle.

Le dernier point à souligner concerne la nouvelle variété cristalline de $GeSe_2$ préparé au CNET. L'analyse au microscope polarisant indique que c'est un cristal biaxe avec une forte anisotropie des indices de réfraction. Le spectre infrarouge de ce cristal est cohérent avec ceux des composés amorphes Ge_xSe_{1-x} ($0 \leqslant x \leqslant 1/3$). Le peu d'informations dont on dispose concernant l'autre variété cristalline de $GeSe_2$ décrite dans la littérature, interdit toute comparaison très poussée entre ces deux formes cristallines.

CHAPITRE II

CONFIGURATION LOCALE DANS $GeSe_2$ CRISTALLIN ETUDIEE PAR RESONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE ET DIFFUSION RAMAN

I - INTRODUCTION -

Dans le chapitre précédent, nous avons indiqué que notre connaissance de la structure de $GeSe_2$ cristallin est très limitée quelle que soit la variété considérée. L'analogie existant entre les systèmes germanium-soufre et germanium-sélénium conduit à penser que l'environnement local dans $GeSe_2$ est le même que dans GeS_2. Les atomes de germanium se trouvent au centre de tétraèdres dont les quatre sommets sont des atomes de sélénium, chaque atome de sélénium étant partagé par deux tétraèdres premiers voisins. Cette configuration locale ne constitue pas simplement une hypothèse de travail, mais elle est corroborée par les résultats de nombreuses expériences complémentaires portant aussi bien sur $GeSe_2$ amorphe et $GeSe_2$ cristallin que sur les composés amorphes Ge_xSe_{1-x}.

La fonction de distribution radiale de $GeSe_2$ amorphe a été établie par POLTAVTSEV et POZDNYAKOVA [35] par diffraction de rayons X. Les deux premiers maxima sont situés respectivement à 2,4 Å et 3,8 Å. Le rapport de ces deux distances, égal à 1,58 , est très proche de la valeur théorique 1,633 qui correspond à une coordination tétraèdrique avec des tétraédres réguliers.

MALAURANT [36] a étudié, également par diffraction de rayons X, des composés amorphes Ge_xSe_{1-x} à l'état massif (composés préparés au C.N.E.T.). Les résultats pour x = 0.04 , 0.10, 0.15 et 0.20 font apparaître la présence de motifs tétraèdriques $GeSe_4$ . .
FAWCETT et al [37] et, plus tard, UEMURA et al [38] ont établi la fonction de distribution radiale par diffraction d'électrons avec filtrage d'énergie dans des composés amorphes Ge_xSe_{1-x} en couches minces pour plusieurs valeurs de x . Ces auteurs concluent d'une part à une forte similitude entre les structures dans $GeSe_2$ amorphe et dans les composés amorphes Ge_xSe_{1-x} pour $0 \leqslant x \leqslant 0.40$ (mêmes coordinances moyennes . 4 et 2 respectivement pour Ge et Se ; distance entre premiers voisins peu différentes : 2,3 Å à 2,4 Å) d'autre part à une importante distorsion par rapport à environnement tetraèdrique pour $x > 0.40$.

L'étude des courbes d'absorption de rayons X dans ces matériaux ainsi que l'analyse des structures fines de ces courbes (E.X.A.F.S.) ont conduit aux mêmes conclusions que les travaux précédents. SAPRE et MANDE [39] ont montré, d'après le "déplacement chimique" de la limite d'absorption de rayons X due aux atomes de germanium, que $GeSe_2$ amorphe possède un caractère covalent prédominant comparativement à GeS_2 et GeO_2 et que la configuration électronique locale dans ces composés correspond bien à une coordinance 4-2. SAYERS et LYTLE [40] ont analysé les structures fines des courbes d'absorption de rayons X (E.X.A.F.S) due aux atomes de germanium et de sélénium dans $GeSe_2$ amorphe et cristallin . $GeSe_2$ amorphe est préparé en couches minces par évaporation sous vide et $GeSe_2$ cristallin est préparé par une méthode du type Bridgman. La variété cristalline pour ce dernier n'est pas précisée. Les résultats montrent une grande parenté dans l'environnement local de ces deux composés. La distance moyenne entre premiers voisins est de 2.35 Å dans le cristal et de 2.38 Å dans l'amorphe. La coordinance moyenne est de 4 pour le germanium et de 2 pour le sélénium aussi bien dans la phase cristalline que dans la phase amorphe.

Il se dégage donc de toutes ces études un accord sur l'existence d'un environnement tétraèdrique au niveau de l'atome de germanium dans les composés amorphes Ge_xSe_{1-x} pour $0 < x < 0.40$, et sur la similitude de l'environnement local dans $GeSe_2$ amorphe et cristallin. Cependant tous ces renseignements restent partiels et demandent à être confirmés par des expériences complémentaires.

L'association de deux types de propriétés optiques différentes, diffusion Raman et limite d'absorption (cette dernière sera abordée en détail au chapitre III) nous a permis (41, 42) de confirmer les résultats précédents sur les composés Ge_xSe_{1-x} et dans une certaine mesure d'aller un peu plus loin en montrant que dans ces composés ($0 < x < 1/3$) les liaisons Ge-Ge sont statistiquement exclues et que les séquences Ge-Se-Ge restent peu nombreuses dans la mesure où lá teneur en germanium du mélange le permet (tendance à la dilution des atomes de germanium dans le sélénium).

Ici nous présentons des résultats que nous avons obtenus en résonance magnétique nucléaire et en diffusion Raman dans $GeSe_2$ cristallin phase C.N.E.T. ($GeSe_2$ (II)). Dans ces deux méthodes expérimentales on utilise la réponse d'un "traceur d'environnement" qui varie suivant la symétrie du site dans lequel il se trouve.

II - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE -

La resonance magnétique nucléaire (R.M.N.) a été très peu utilisée dans l'étude de la structure locale des chalcogenures. Les principaux constituants de ces composés ne sont pas en fait très indiqués pour une étude R.M.N. , à cause d'une abondance naturelle trop faible des isotopes ayant un spin nucléaire favorable (S , Se , Te , Ge), ou d'un temps de relaxation T_1 , de l'aimantation, relativement long (Se , Te), ou enfin d'une interaction quadrupolaire trop grande produisant un élargissement excessif de la résonance (As , Sb). Toutefois il nous semble que le sélénium est un cas interessant à cause des résultats existants dans le sélénium monocristallin. Le spectre de R.M.N. dans le sélénium trigonal présente un déplacement chimique anisotrope [43] . Cette anisotropie a permis d'obtenir des informations sur la configuration électronique locale [44] . On peut donc suivre l'évolution de cette configuration quand le sélénium se trouve dans différentes matrices.

Dans le cas qui nous intéresse la matrice est du $GeSe_2$ monocristallin.La résonanc du sélénium dans ce composé donne tout un spectre de raies qui évolue en fonction de l'orientation du cristal par rapport au champ magnétique. A notre connaissance c'est la première fois qu'on met en évidence de façon précise dans un composé chalcogenure monocristallin un déplacement chimique anisotrope qui de plus permet de différencier les sites sélénium.

1- Résultats expérimentaux -

Les mesures sont faites à la température ambiante dans un spectomètre de résonance magnétique à bobines croisées d'un type classique. Pour observer la résonance nous avons utilisé la méthode dite du passage rapide adiabatique [45] . A une fréquence de 6,139 MHz, ce qui correspond

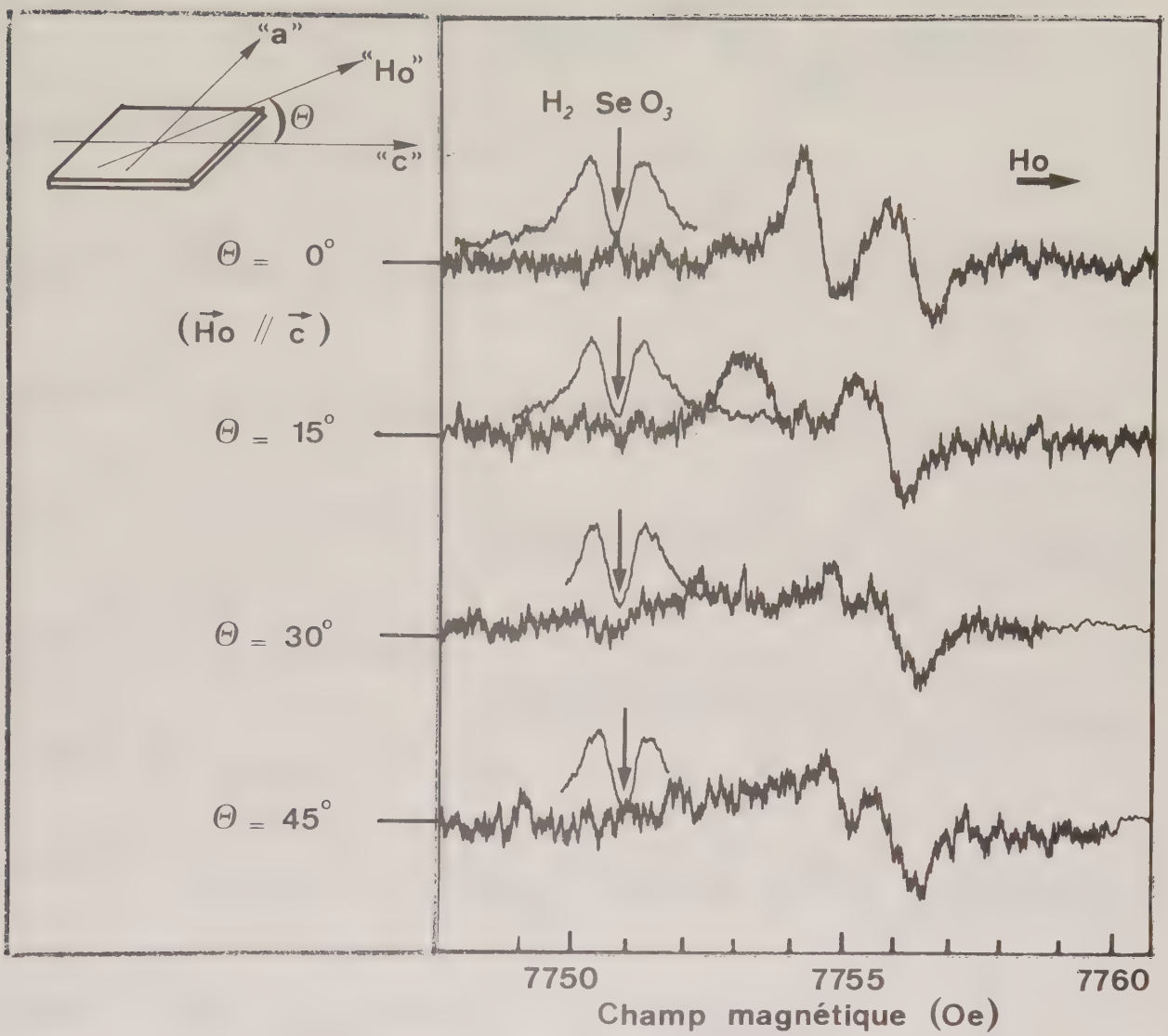


FIGURE 11 : Spectre de R.M.N. de $GeSe_2$ monocristallin pour une rotation du cristal autour de l'axe b. Le passage sur la résonance est réalisé en champ magnétique croissant. La structure du spectre évolue en fonction de l'angle de rotation θ. La raie à plus fort champ ne bouge pratiquement pas par rapport au signal de référence (H_2SeO_2) quel que soit θ.

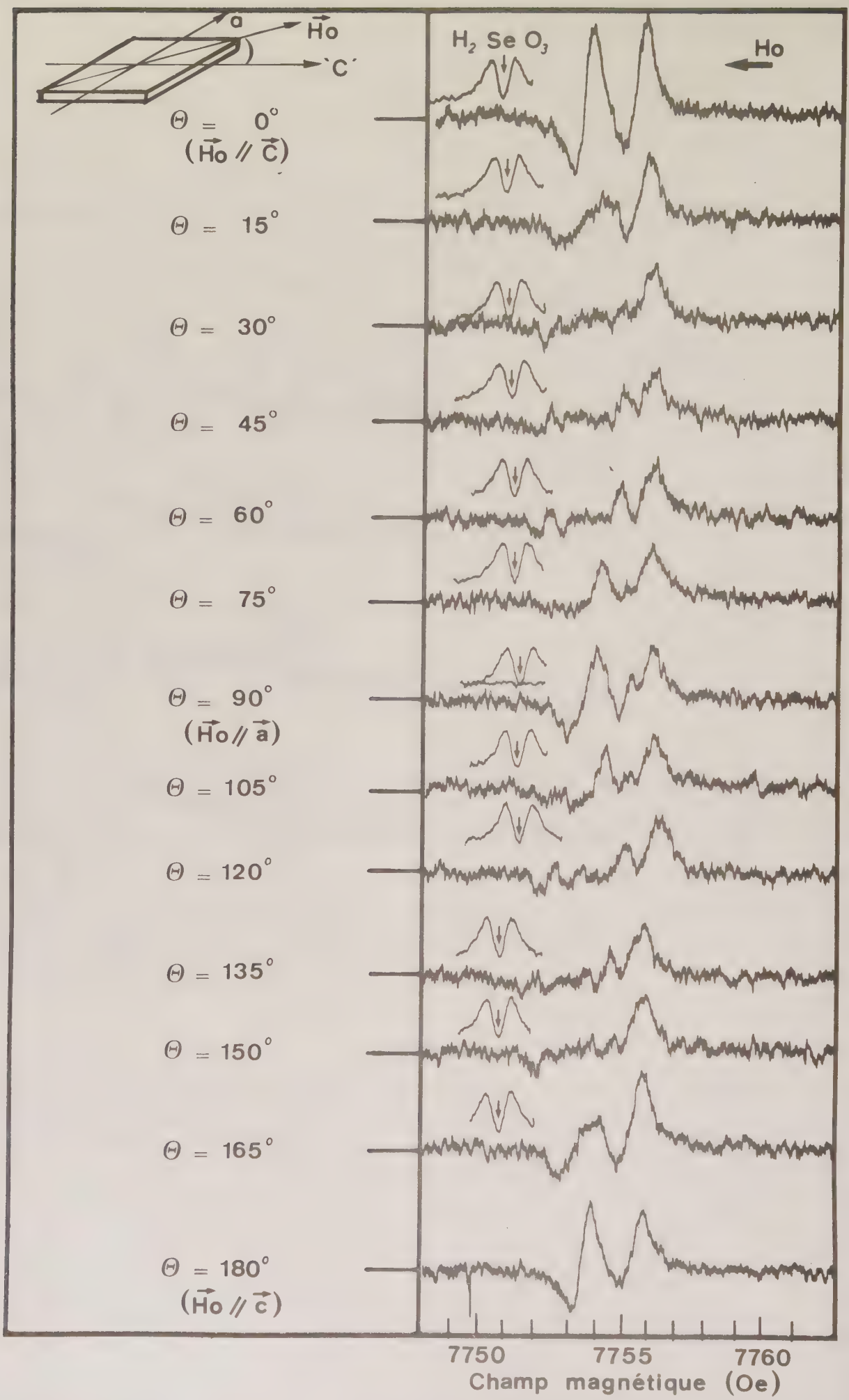


FIGURE 12 : Spectre de R.M.N. de $GeSe_2$ monocristallin pour une rotation du cristal autour de l'axe b. Le passage sur la résonance est réalisé en champ magnétique décroissant. Pour un même angle θ la comparaison avec la fig. 11 indique qu'il existe un effet de mélange des raies.

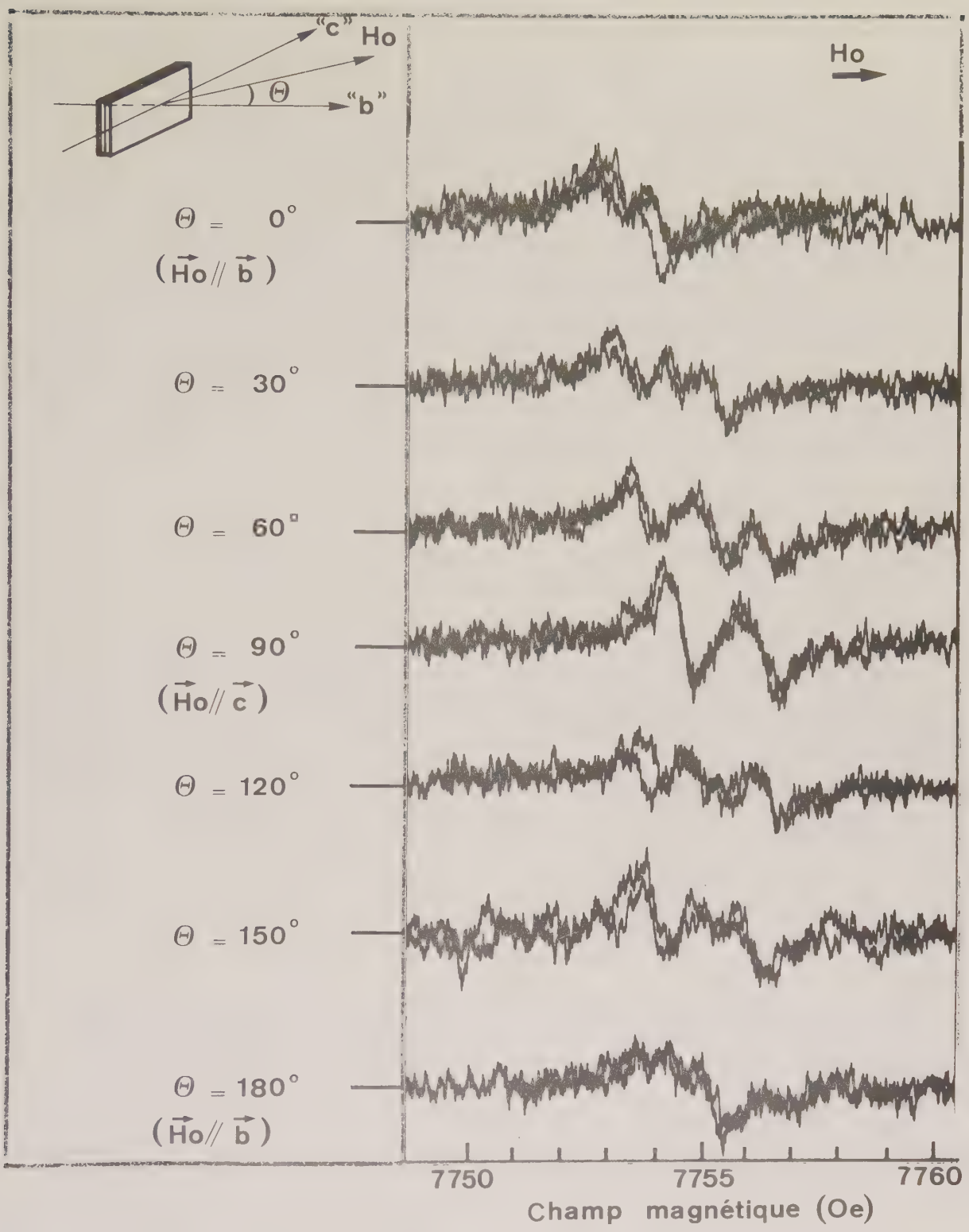


FIGURE 13 : Spectre de R.M.N. de $GeSe_2$ monocristallin pour une rotation du cristal autour de l'axe a. Avec nos conditions de passage le nombre maximum de raies observées est de trois (0 = 60°).

à un champ de résonance de Se^{77} de l'ordre de 7550G , nous obtenons tout un spectre de raies dans $GeSe_2$ monocristallin [Fig 11, 12, 13] . Les signaux n'ont pas la forme habituelle des passages rapides. Ceci est dû probablement à un effet de "mélange" de raies (mélange thermique [46]) : les spectres n'ont pas la même allure suivant que le balayage pour passer sur la résonance s'effectue en champ magnétique croissant [Fig 11] ou décroissant [Fig 12] . Nous avons toutefois conservé ces conditions de passage (champ de radiofréquence ≃ 300 mG, champ de modulation ≃ 1G) parce qu'elles permettent d'optimiser le signal.

Sur les figures 11 et 13 nous présentons l'évolution des spectres pour une rotation du cristal respectivement autour de l'axe "b" et de l'axe "a" . Le matériau de référence utilisé est du H_2SeO_3 en solution. Avec nos conditions de passage le maximum de raies obtenues est de trois comme le montre la figure 13 . Le comportement de ces raies (position en champ et amplitude)n'est pas le même en fonction de l'angle de rotation. Pour la rotation autour de l'axe "b" [Fig 11] la raie à plus fort champ ne bouge pratiquement pas quel que soit l'angle. Elle présente un déplacement chimique diamagnetique par rapport à H_2SeO_3 donné par :

$$\sigma_o = \frac{H_s - H_{ref}}{H_{ref}} - 12{,}7\ 10^{-4}$$

Son amplitude par contre varie mais pas de façon significative au point de l'attribuer à un ou plusieurs sites. Pour la rotation autour de l'axe "a" c'est plutôt la raie en bas champ qui présente un faible déplacement chimique, pratiquement isotrope ($\sigma_o = 4.0\ 10^{-4}$). L'amplitude de cette dernière raie ne varie pas de façon significative non plus.

D'après l'étalement de tout le spectre, l'anisotropie moyenne mesurée par raie est de : $\Delta\sigma = 5\ 10^{-4}$. Le barycentre du spectre possède un déplacement chimique diamagnétique par rapport à H_2SeO_3 de : $\sigma_o = 9.5\ 10^{-4}$.

Cette dépendance angulaire du spectre en fonction de l'orientation du monocristal par rapport à la direction du champ magnétique est carac-

téristique de l'existence d'un tenseur de déplacement chimique anisotrope. Ce dernier est certainement différent suivant les sites à cause du comportement non symétrique des raies. Etant donné d'une part l'effet de mélange souligné précédemment et d'autre part le faible rapport signal sur bruit, il apparait difficile de suivre les différentes raies par continuité en fonction de l'angle. Par conséquent on ne peut pas déterminer expérimentalement les éléments des différents tenseurs. Néanmoins nous allons tenter de dégager de ces résultats des renseignements sur les configurations locales autour des sites sélénium.

2 - Discussion -

La maille élémentaire de $GeSe_2$ cristallin (phase C.N.E.T.) [14] est constituée de 48 atomes. Il existe donc 32 sites sélénium. Ces sites peuvent être identiques et se déduire simplement les uns des autres par les opérations de symétrie du cristal, ou complètement différents, la différence étant dans l'angle de liaison au niveau du sélénium ou dans les distances du sélénium avec ses premiers voisins. Avec nos conditions expérimentales il est pratiquement impossible de résoudre le spectre de R.M.N. en 32 raies. Par contre il apparait expérimentalement que les 32 raies se regroupent en trois paquets de raies, bien distincts en champ, présentant un comportement non symétrique en fonction de l'angle de rotation. Les 32 sites se subdivisent donc en trois groupes de sites, les différences dans la configuration électronique locale entre groupe de sites étant certainement plus marquées que les différences entre sites dans un même groupe. Il faut rappeler ici les considérations du chapitre I en ce qui concerne l'analogie entre les variétés cristallines de $GeSe_2$ et GeS_2 . La seule structure connue est celle de GeS_2 orthorhombique [24] . Dans cette variété cristalline il existe trois types de sites soufre avec des angles de liaison au niveau du soufre de 98° , 104° et 107° ce qui traduit une différence dans l'hybridation "sp" suivant les sites. Il est fort probable que des distorsions semblables entre sites se retrouvent dans les quatre dichalcogénures.

TABLEAU 2 : R.M.N. du Se^{77} dans différents composés

Matériaux	ν MHz	$10^4 . \sigma_o$	$10^4 . \Delta\sigma$	θ	$\lvert x_A - x_B \rvert$
H_2SeO_3 (a) (Solution)	8,1307	0	0	?	
H_2SeO_4 (a) (Solution)	8,1311	- 0.5	0	?	
H_2Se (a) (Solution)	8,1184	15	0	91°28'	0.3
Se (b) (trigonal)	8,1261	5,7	5	103°10'	o
Se (c) (amorphe)	8,1255	6,4	3,3	$100° \leq \theta \leq 108°$	0
Se (c) (liquide)	8,1273	4,2	?	?	0
CdSe (b) (Monocristallin)	8,116	18	0	109°28'	0,7
As_2Se_3 (c) (Amorphe)	8,1217	11,1	6,2	$\theta \simeq 90°$	0,4
$GeSe_2$ (d) (monocristallin)	8,123	9,5	5	?	0,6

ν fréquence de résonance dans un champ magnétique de 10 KG

σ_o et $\Delta\sigma$ partie isotrope et partie anisotrope du tenseur de déplacement chimique.

θ angle de liaison

$\lvert x_A - x_B \rvert$ différence d'électronegativité par rapport au sélénium dans l'échelle de Pauling Ref [50]

(a) Ref. [47]
(b) Ref. [43]
(c) Ref. [48]
(d) Présente étude

Dans le tableau 2 nous avons regroupé un certain nombre de résultats existant dans la littérature et concernant la résonance de Se^{77} dans une série de substances. ν est la fréquence de résonance Se^{77} dans un champ de 10 KG.

Pour discuter les résultats du déplacement chimique en R.M.N. il est commode de les séparer en une partie isotrope σ_o donnée par rapport à une référence et une partie anisotrope $\Delta\sigma$ déduite de la dépendance angulaire de la position de la résonance.

Dans le tableau 2, σ_o est donné par rapport à H_2SeO_3 (le choix de cette référence est parfaitement arbitraire). Il a été établi par plusieurs auteurs [49] que les deux sources principales de variation du déplacement chimique sont des modifications soit dans le taux d'hybridation (dans notre cas hybridation "sp") soit dans le degré d'ionicité de la liaison. Le premier point est traduit directement par l'angle de liaison θ que nous donnons sur le tableau 2 dans les cas où il est connu. Le second point peut être discuté par des considérations d'électronégativité. Dans le tableau 2 nous avons également porté les différences d'électronégativité $(x_A - x_B)$ par rapport au sélénium données par PAULING [50]. Bien que les résultats soient trop peu nombreux pour permettre de dégager ces correlations et séparer leurs contributions de façon quantitative, l'examen du tableau 2 amène un certain nombre de remarques :

a - Dans le sélénium monocristallin, amorphe et liquide, l'ionicité de la liaison est théoriquement nulle, et toute la différence observée dans le déplacement chimique peut être attribuée à une différence dans l'environnement local. On sait par ailleurs que l'environnement local dans les trois phases du sélénium est approximativement le même dans les trois cas (51). Ceci se retrouve bien sur le déplacement chimique qui est du même ordre de grandeur dans les trois phases.

b - Le déplacement chimique dans As_2Se_3 amorphe se raproche plus de celui dans H_2Se que de celui dans le sélénium.

Effectivement il existe une grande ressemblance entre As_2Se_3 et H_2Se, aussi bien dans l'angle de liaison que dans la différence d'électronégativité.

c - CdSe donne le plus grand déplacement chimique. C'est vraiment un composé à part puisque dans ce composé la coordinance du sélénium est de 4 [52], alors que dans Se, H_2Se et As_2Se_3 la coordinance du sélénium est de 2 . De ce fait les liaisons dans CdSe ont un caractère plus ionique que dans ces derniers matériaux.

d - La valeur du déplacement chimique dans $GeSe_2$ est comprise entre celles obtenues dans le sélénium (cristallin et amorphe) d'une part et dans As_2Se_3 d'autre part. Par contre cette valeur passe du simple au double par rapport à celle dans CdSe.

D'après ces remarques il est clair que l'environnement local au niveau des sites sélénium dans $GeSe_2$ cristallin correspond à une coordinance 2 pour Se et à des liaisons à caractère nettement covalent. Ceci confirme les résultats de SAPRE et MANDE [39] donnés dans l'introduction.

L'analyse de la partie anisotrope $\Delta\sigma$ du déplacement chimique doit conduire à des résultats plus précis. $\Delta\sigma$ dépend de façon critique de la symétrie de la configuration électronique locale autour du noyau considéré [53] . Comme nous ne disposons des différents éléments du tenseur $\vec{\sigma}$ que dans le sélénium trigonal [43] , les valeurs de $\Delta\sigma$ rapportées dans le tableau 2 sont déduites pour les monocristaux à partir de l'étalement de tout le spectre et pour les composés amorphes à partir de la largeur de la raie. Sans permettre de remonter à la symétrie des sites ces valeurs donnent une indication qualitative. Le premier point important est l'existence d'une partie anisotrope du déplacement chimique ($\Delta\sigma \neq 0$) dans $GeSe_2$ monocristallin. Ceci signifie que la configuration électronique autour des sites sélénium dans ce matériau est anisotrope et ne correspond

pas à une hybridation "sp^3" parfaite. Le deuxième point est le fait que, dans $GeSe_2$ monocristallin, $\Delta\sigma$ est du même ordre de grandeur que dans le sélénium trigonal. Ces résultats indiquent, dans ces deux matériaux des anisotropies semblables de la configuration électronique locale autour des sites sélénium (coordinance et schéma énergétique des liaisons).

En résumé les résultats de R.M.N. montrent que dans $GeSe_2$ cristallin (phase C.N.E.T) il existe trois types principaux de sites Se. De plus ces sites possèdent une configuration électronique proche de celle présente dans le sélénium trigonal.

III - DIFFUSION RAMAN -

Le spectre de diffusion Raman, relevé à la température ambiante, dans $GeSe_2$ monocristallin est assez complexe [2] . On dénombre au minimum une cinquantaine de raies. Ce résultat n'est pas surprenant : la maille élémentaire est constituée de 48 atomes [14] , il existe donc 141 modes optiques dont un bon nombre doit être actif en Raman étant donné la faible symétrie de ce cristal.

Le manque d'information sur la stucture cristalline de $GeSe_2$ (chapitre I) rend impossible pour l'instant toute analyse détaillée de ce spectre (par la théorie des groupes). Comme nous l'avons rappelé dans l'introduction, nous avons eu le grand avantage de suivre pour la première fois l'évolution des spectres de diffusion Raman dans les composés amorphes Ge_xSe_{1-x} en fonction de x [41 , 42] Ceci nous a permis d'attribuer sans ambiguité les différentes raies. Nous allons ici mettre à profit ces résultats pour discuter la situation dans $GeSe_2$ monocristallin.

1 - Résultats expérimentaux -

Les mesures présentées ici pour $GeSe_2$ cristallin ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Coderg type PH1. La détection comporte essentiellement un photomultiplicateur à cathode type S1, refroidi à -70°C environ. Les radiations excitatrices utilisées ont été la raie à 6471 Å d'un laser Krypton pour les expériences à la température ambiante, et la raie à 5145 Å d'un laser Argon pour les expériences à basse température. La puissance est de l'ordre de 1 W continu.

$GeSe_2$ étant un composé lamellaire, nous avons travaillé avec une incidence presque rasante sur l'échantillon. L'axe optique du spectromètre est perpendiculaire au plan de clivage (surface utilisée parallèle du plan au clivage). Avec cette géométrie nous avons noté, suivant que la polarisation est parallèle ou perpendiculaire au plan de clivage,

FIGURE 14 : Spectre Raman de $GeSe_2$ monocristallin à deux températures : 300°K sans polarisation, 2°K avec polarisation perpendiculaire au plan de clivage. Certaines raies dissymétriques à 300°K se décomposent à 2°K en triplet : principalement les raies à 63 cm^{-1} 120 cm^{-1} et 213 cm^{-1}.

une diminution d'un facteur 3 à 4 de l'intensité globale de tout le spectre, sans modification notable de ce dernier. En ce sens l'étude en fonction de la polarisation n'apporte pas d'informations supplémentaires.

Dans la figure 14 nous présentons les spectres obtenus à deux températures : à 300°K sans polarisation et à 2°K avec une polarisation perpendiculaire au plan de clivage. Pour 2°K l'échantillon est immergé dans de l'hélium liquide pompé.

L'examen de ces spectres met en évidence deux résultats importants :

a - L'allure générale des spectres est la même à 300°K et 2°K : le spectre reste dominé par la raie à 213 cm^{-1} , et il n'apparaît pas de nouvelles raies. L'abaissement de température rend les raies plus fines sans que ces dernières soient déplacées en fréquence. Il ne se produit donc pas de changement de phase entre 300°K et 2°K.

b - Certaines raies dissymétriques à la température ambiante se décomposent en triplets, principalement les raies à 63 cm^{-1} , 120 cm^{-1} et 213 cm^{-1}. La séparation en fréquence entre les pics extrême des triplets est de l'ordre de 8 cm^{-1}.

2 - Discussion -

Le spectre Raman obtenu dans $GeSe_2$ amorphe [2] présente une large bande de diffusion inélastique entre 30 cm^{-1} et 150 cm^{-1} dont la structure est assez peu différenciée, ainsi que deux raies nettement caractérisées l'une à 215 cm^{-1} et l'autre à 195 cm^{-1}.

La bande entre 30 cm^{-1} et 150 cm^{-1} correspond sur le spectre

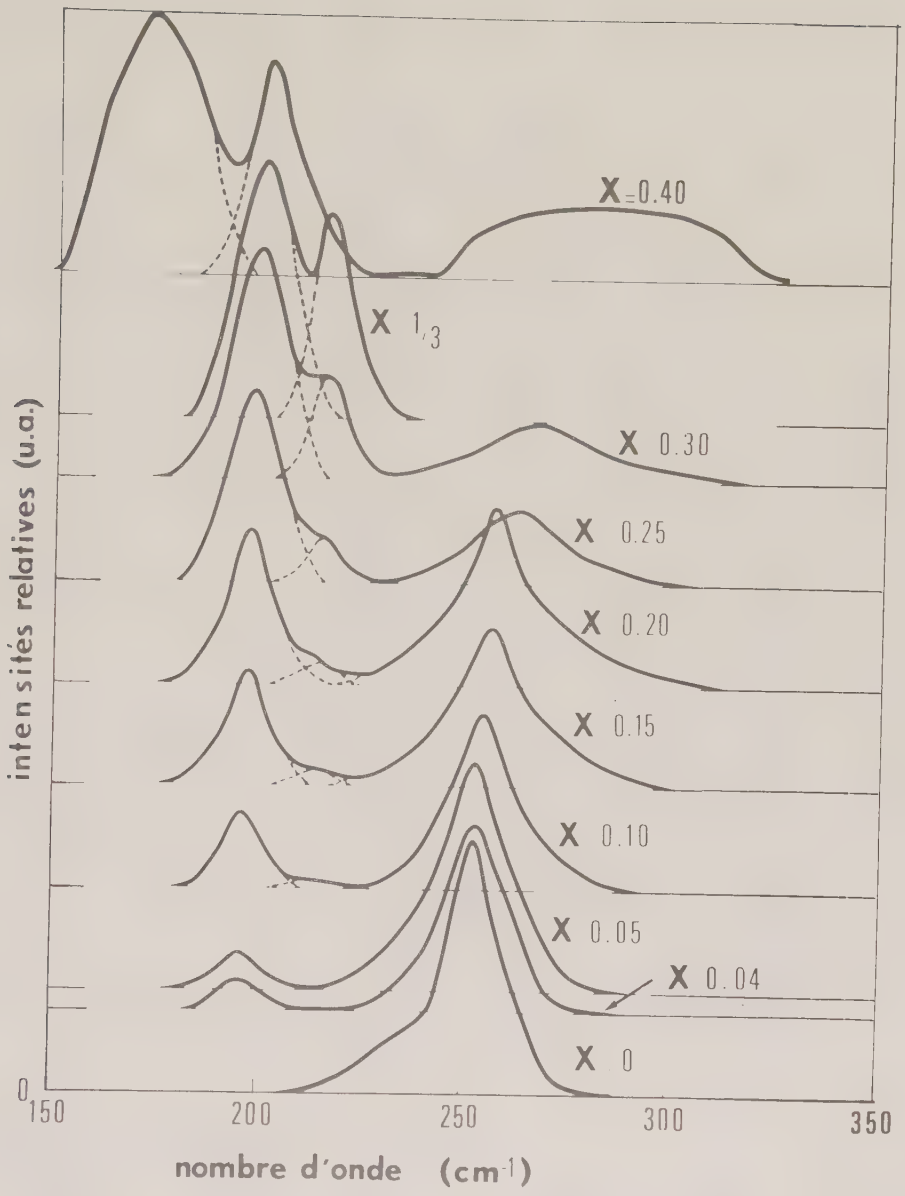


FIGURE 15 : Spectre Raman des composés amorphes Ge_xSe_{1-x} $0 \leqslant x \leqslant 0,40$. La raie à 195 cm^{-1} apparaît dès l'introduction de Ge : cette raie caractérise la présence de Ge dans un environnement Se. La raie à 215 cm^{-1} apparaît beaucoup plus lentement que la précédente et disparaît complètement pour x = 0,40 : cette raie est affectée à la séquence Ge-Se-Ge. La raie centrée autour de 250 cm^{-1} est caractéristique de Se dans un environnement Se. Réf |41|.

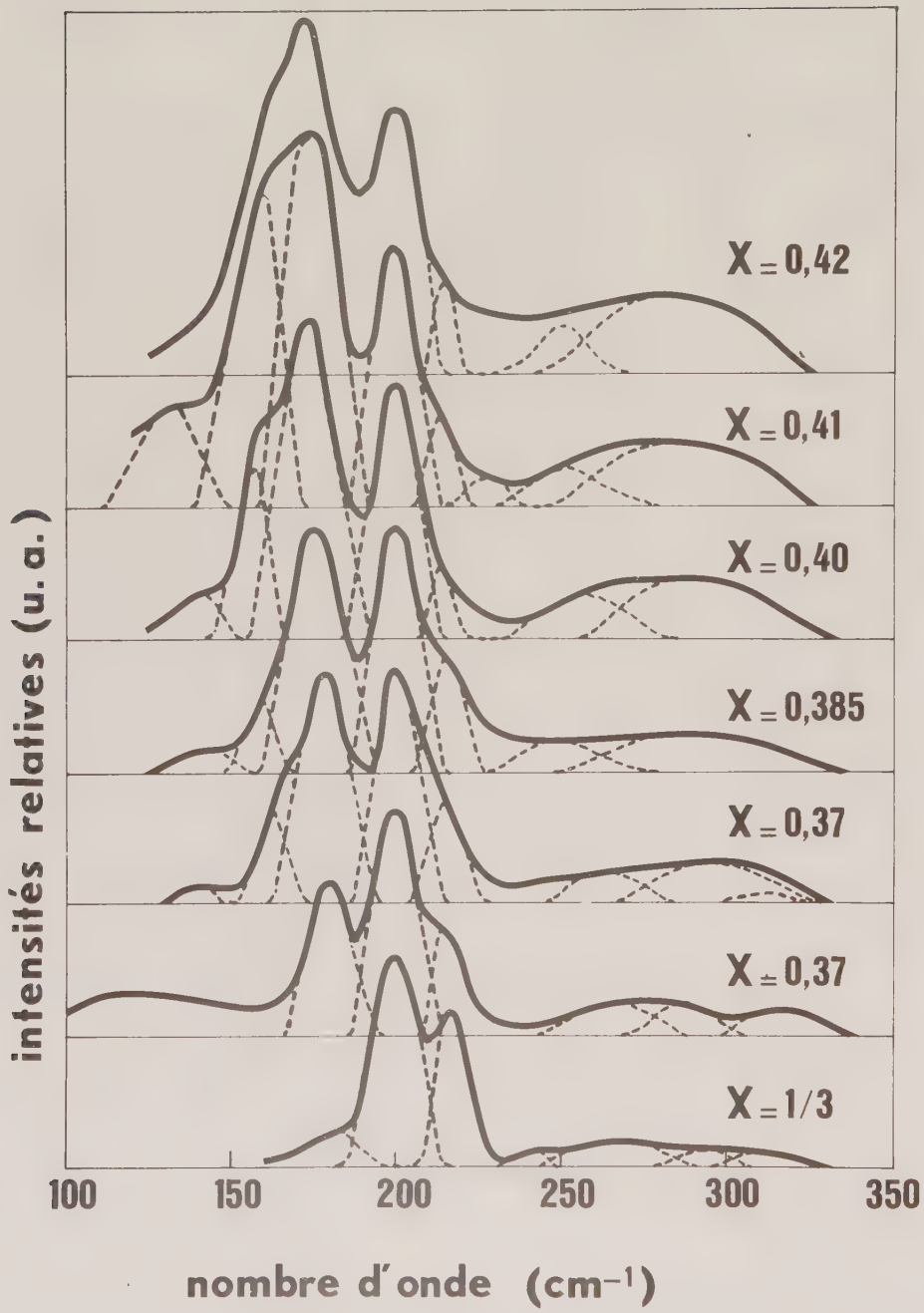


FIGURE 16 : Spectres Raman des composés amorphes Ge_xSe_{1-x} $1/3 \leq x \leq 0,42$. La raie centrée autour de 200 cm^{-1} est caractéristique d'un Ge dans un environnement Se type $GeSe_4$ (configuration tétraédrique). La raie à 215 cm^{-1} est affectée à la séquence Ge-Se-Ge. Les raies à 175 cm^{-1} et à 290 cm^{-1} sont caractéristiques de la liaison Ge-Ge Réf |42|.

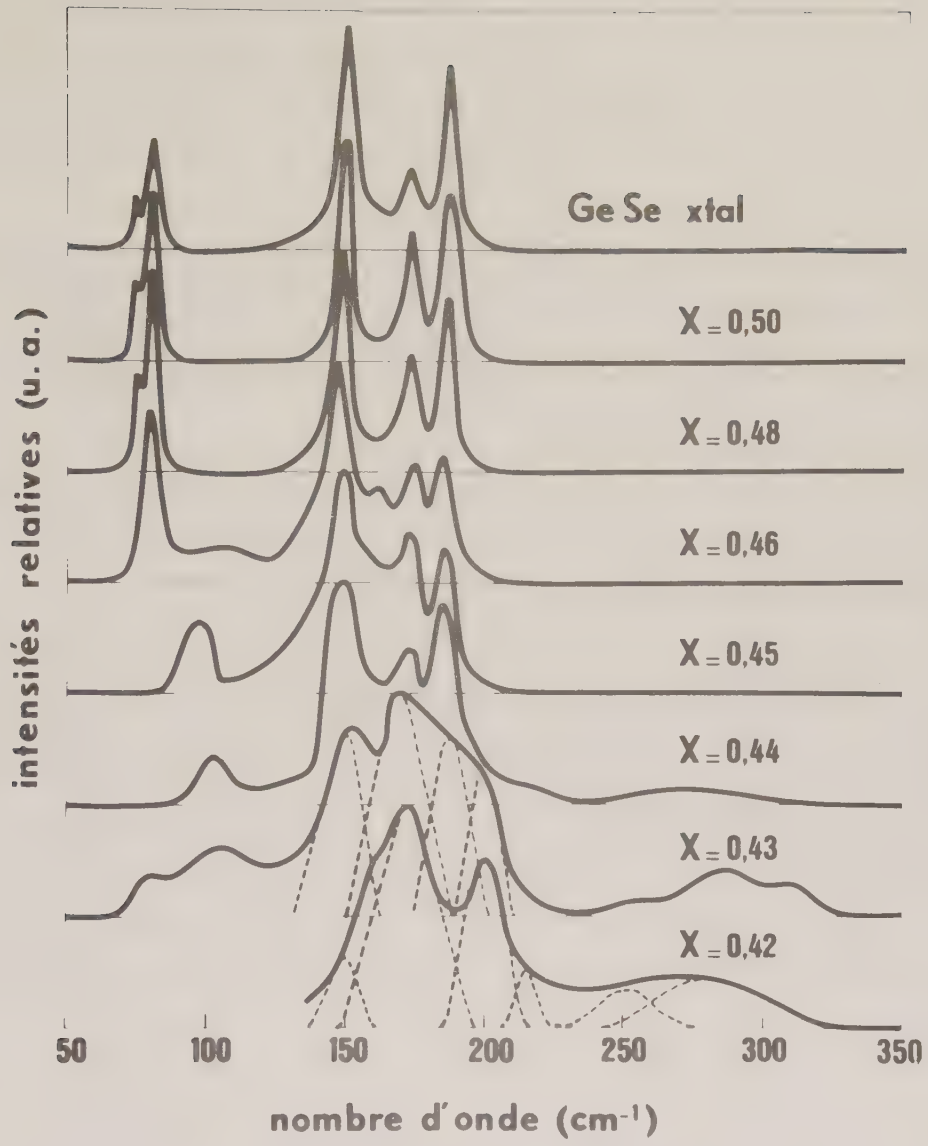


FIGURE 17 : Spectres Raman des composés amorphes et polycristallins Ge_xSe_{1-x} $0,42<x<0,50$. Les raies à 200, 215, 250, 290 cm^{-1} qui caractérisent un environnement local type $GeSe_2$ disparaissent à partir de x = 0,44. Pour x > 0,44 il apparaît de nouvelles raies (150 cm^{-1} et 187 cm^{-1}) caractéristiques probablement d'un environnement local type GeSe. La raie à 175 cm^{-1} varie avec x mais semble exister pour les deux types d'environnement Réf |42|.

de $GeSe_2$ cristallin à toute une série de pics assez proches en fréquence les uns des autres. Il semble pour l'instant difficile d'en tirer des informations claires. Toutefois ce comportement est caractéristique de composés moléculaires.

Les pics à 215 cm^{-1} et à 195 cm^{-1} se retrouvent (légèrement déplacés en fréquence) sur le spectre de $GeSe_2$ cristallin. Ceci est un résultat important et nous nous limiterons au cours de la discussion à l'examen de ces deux pics.

Les figures 15 , 16 et 17 présentent l'ensemble des résultats expérimentaux significatifs obtenus par diffusion Raman dans les composés Ge_xSe_{1-x} pour plusieurs valeurs de x .

La raie à 195 cm^{-1} n'existe pas dans le spectre du sélénium amorphe. Elle apparaît dès l'introduction du germanium même en faible proportion. Son intensité croît fortement quand la concentration en germanium augmente. Elle persiste avec une intensité moindre au delà de la composition $GeSe_2$, pour disparaître complètement pour $x > 0.43$. Il est clair que cette raie caractérise la présence d'un germanium dans un environnement sélénium et que la configuration de cet environnent n'existe que pour $0 < x < 0.43$.

La raie à 215 cm^{-1} apparaît beaucoup plus lentement pour atteindre son intensité maximum à la composition $GeSe_2$ et disparaît complètement pour $x > 0.43$. Nous avons attribué cette raie à un sélénium dans un environnement germanium. La configuration de cet environnement n'existe également que dans l'intervalle de composition $0 \leq x < 0.43$.

L'affectation de ces raies est justifiée a posteriori [41 , 42 , 2] par l'accord entre les mesures et les calculs théoriques basés sur un décompte statistique des liaisons dans un modèle où l'on suppose que le germanium à une coordinance 4 et le sélénium une coordinance 2.

Pour $x > 0.43$ il apparaît de nouveaux pics que l'on retrouve dans le spectre de GeSe cristallin [Fig. 17] . Ces nouveaux pics étant plutôt caractéristiques d'une structure locale type GeSe cristallin (coordinance 3-3) [42].

Cette différenciation de la structure locale suivant la composition ainsi que la similitude entre $GeSe_2$ cristallin et amorphe ont été largement discutées dans l'introduction. L'ensemble des résultats rapportés constitue un faisceau de justifications nous permettant d'attribuer également dans $GeSe_2$ cristallin, la raie Raman à 195^{-1} à un germanium dans un environnement sélénium et celle à 215 cm^{-1} à un sélénium dans un environnement germanium.

Etant donné que la raie à 195 cm^{-1} reste unique, l'environnement tétraèdrique au niveau du germanium semble très peu différencié entre les 16 sites germanium de la maille élémentaire de $GeSe_2$ cristallin. Le fait que la raie à 215 cm^{-1} soit un triplet (212 cm^{-1} , 218 cm^{-1} et 220 cm^{-1}) peut être attribué à l'existence de trois types de sites au niveau du sélénium. Cette dernière conclusion est en accord avec les résultats obtenus en R.M.N.

Il faut signaler ici que l'étude par diffusion Raman dans As_2Se_3 et As_2S_3 monocristallins a mis en évidence un résultat comparable au notre mais qui n'avait pas reçu d'interprétation [54] Les raies qui dominent le spectre à l'ambiante (251 cm^{-1} pour $AsSe_3$ et 357 cm^{-1} pour As_2S_3) se décomposent chacune en un triplet à basse température (251 $cm^{-1} \longrightarrow$ 251 cm^{-1} , 254 cm^{-1} , 257 cm^{-1} ; 357 $cm^{-1} \longrightarrow$ 357,5 cm^{-1} , 360 cm^{-1} , 362 cm^{-1}) . Par ailleurs ces raies (251 cm^{-1} et 357 cm^{-1}) se retrouvent dans le spectre Raman de quelques composés amorphes As_xSe_{1-x} , As_xS_{1-x} et $As_2Se_{3-x}S_x$, et d'après leur évolution en fonction de x, elles sont attribuées respectivement à un sélénium et à un soufre dans un environnement arsenic [55] . Il est remarquable de noter que dans les cristaux de As_2Se_3 et As_2S_3, dont la structure est bien connue [56] il existe effectivement au niveau du sélénium et du soufre trois types de sites qui ne se transposent les uns dans les autres par au-

cune opération de symétrie du cristal.

En résumé l'étude de.la diffusion Raman à basse température dans $GeSe_2$ cristallin, combinée aux résultats obtenus dans les composés amorphes Ge_xSe_{1-x}, permet d'établir que dans la maille élémentaire de ce cristal au niveau du germanium l'environnement tétraèdrique est peu différencié suivant les 16 atomes germanium et au niveau du sélénium l'environnement à coordinance 2 se différencie probablement en trois types de sites entre lesquels se répartissent les 32 atomes sélénium.

IV - CONCLUSION -

L'emploi de deux techniques expérimentales différentes (diffusion Raman et R.M.N.) nous a permis d'apporter des éléments d'informations complémentaires sur la structure locale dans $GeSe_2$ cristallin. Les 32 atomes sélénium de la maille élémentaire de ce cristal se répartissent probablement en trois groupes de sites. L'environnement tétraèdrique autour des atomes germanium semble se différencier très peu entre les 16 sites de Ge de la maille élémentaire.

L'information donnée par les spectres en R.M.N. est plus directe que celle apportée par la diffusion Raman et vient utilement corroborer les résultats de celle-ci. Les atomes dont on observe la résonance constituent une véritable sonde de l'environnement local. Nous avons ainsi démontré que la R.M.N. se Se^{77} fournit un moyen de distinguer les sites sélénium dans les composés chalcogénures cristallins. Il est intéressant de voir ce que deviennent ces résultats dans $GeSe_2$ amorphe. Nos premiers essais de R.M.N. dans les mêmes conditions expérimentales nous ont donné dans ce matériau un signal anormalement trop faible (difficilement exploitable) comparativement à celui du monocristal ou d'une poudre polycristalline. Il est probable qu'au désordre géométrique se superpose un désordre dû à une perturbation de l'environnement local dans la phase amorphe ce qui produit un grand élargissement du spectre. Mais cette interprétation ne semble pas suffisante. En ce sens la diffusion Raman constitue un moyen plus efficace pour l'étude de la structure locale des composés chalcogénures amorphes à caractère moléculaire, car ces composés présentent en général un ensemble de raies caractéristiques de leurs éléments consécutifs avec leur environnement.

CHAPITRE III

PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES COMPOSÉS AMORPHES Ge_xSe_{1-x} ET DU CRISTAL $GeSe_2$

Ce chapitre est consacré à l'étude de quelques propriéts optiques des composés amorphes Ge_xSe_{1-x} ($0 \leqslant x \leqslant 0.40$) et du cristal $GeSe_2$ (variété C.N.E.T.) au voisinage de la limite d'absorption et dans la zone d'absorption jusqu'à 6 eV.

Avant d'entreprendre cette étude, nous avons effectué une recherche bibliographique qui nous a conduit à constater le manque presque total d'informations dans ce domaine pour ces composés. Dans le chapitre I nous avons fait le point sur ces connaissances pour $GeSe_2$ cristallin, afin de mettre l'accent sur la nouvelle variété cristalline de $GeSe_2$ obtenue au C.N.E.T.

Nous commençons par quelques généralités sur les propriétés optiques dans les solides (I) ainsi que par la description de notre montage experimental (II). Nous abordons ensuite l'étude des indices de réfraction (III), des limites d'absorption (IV) et des coefficients de réflexion (V). Pour la commodité de présentation, nous avons distingué ces trois dernières parties en précisant dans chacune le mode opératoire utilisé pour les mesures, les résultats obtenus et leur analyse aussi bien dans les composés amorphes que dans $GeSe_2$ cristallin. Toutefois ces résultats sont complémentaires, et il convient d'en faire la synthèse avant d'en tirer des conclusions physiques.

I - GENERALITES -

L'étude des propriétés optiques de la matière condensée a beaucoup aidé à la connaissance et à la compréhension des structures électroniques et atomiques dans ces matériaux [57] quelle que soit leur structure (amorphe ou cristalline) [58] . Les spectres optiques présentent deux domaines distincts : d'une part la région des grandes longueurs d'onde, correspondant à des fréquences de vibration atomique (phonons), d'autre part la région des courtes longueurs d'onde correspondant à des fréquences comprises entre les fréquences de transitions électroniques et les fréquences vibrationnelles. D'une façon générale les deux régions sont étudiées séparément. Dans le chapitre II nous avons vu les informations, relatives aux vibrations de réseau, que l'on a pu déduire des spectres Raman. Ici nous allons nous intéresser à la région visible et proche ultra-violet (domaine des transitions électroniques).

A - Approche Macroscopique -

Le comportement d'un milieu matériel en présence d'une onde électromagnétique est décrit classiquement à partir des équations de Maxwell. Nous ne ferons pas ici la théorie complète, et indiquerons simplement quelles sont les grandeurs physiques permettant de définir la réponse du système matériel à l'excitation considérée et leur évaluation à partir des mesures expérimentales.

L'interaction entre une onde électromagnétique et un milieu matériel peut être décrite soit par l'indice de réfraction complexe $n + ik$, soit par la fonction diélectrique complexe $\varepsilon_1 + i\varepsilon_2$. Les grandeurs n, k, ε_1 , et ε_2 , toutes réelles dépendent de la fréquence et du vecteur d'onde. Elle se déduisent les unes des autres à chaque fréquence par les relations suivantes :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \qquad (1)$$

$$\varepsilon_2 = 2\,nk \qquad (2)$$

De plus il existe entre elles des relations intégrales dites de causalité ou de Kramers-Kronig, permettant de déterminer entièrement la partie réelle (ou imaginaire) si on connait la partie imaginaire (ou réelle) pour tout le spectre.

D'une façon générale ces grandeurs sont de nature tensorielle ; toutefois si le milieu est isotrope comme dans le cas des matériaux amorphes, elles se réduisent à des scalaires.

Dans le domaine spectral où le milieu est transparent ($k \simeq 0$) on peut mesurer directement l'indice de réfraction n en taillant dans les matériaux des prismes et en utilisant la méthode du minimum de déviation [59] . Dans la zone spectrale où le milieu devient absorbant on mesure le coefficient de transmission T (rapport entre l'intensité de l'onde transmise et l'intensité de l'onde incidente) ainsi que le coefficient de réflexion R (rapport entre l'intensité de l'onde réfléchie et l'intensité de l'onde incidente). Pour une incidence normale et pour un échantillon à face parallèle d'épaisseur d , les grandeurs T et R sont reliées au coefficient d'absorption α et au pouvoir réflecteur r du milieu par les relations suivantes :

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp - \alpha d}{1 - 2R \cos \phi \exp - \alpha d + R^2 \exp - 2\alpha d} \qquad (3)$$

$$R = r\,(1 + T \exp - \alpha d) \qquad (4)$$

avec $\alpha = \frac{4\pi nk}{\lambda}$ (5) et $r = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$ (6)

ϕ est le retard de phase introduit par la transmission dans l'échantillon

$$\phi = \frac{4\pi\, dn}{\lambda} \qquad (7)$$

λ est la longueur d'onde de l'onde incidente.

La formule donnant T tient compte des réflexions multiples sur les faces de l'échantillon ainsi que des phénomènes d'interférences à onde multiples [58] que l'on met à profit pour mesurer également l'indice n .

On dispose ainsi de deux équations à deux inconnues α et r d'où l'on peut déduire le couple (n , k) ou (ε_1, ε_2).

Dans le domaine de fréquence où le matériau devient très absorbant (en fait très vite on a $\alpha d >> 1$) T devient trop petit pour être mesurable, par contre R = r et la réflectivité est la seule méthode utilisable.

Nous reviendrons plus loin en détail sur les conditions expérimentales de ces mesures (Mode opératoire).

B - Approche microscopique -

Une fois définies les grandeurs optiques, il reste à les relier à

une description microscopique du milieu c'est-à-dire aux excitations élémentaires de celui-ci. Généralement cela est fait [60] par un calcul de perturbation en se donnant un modèle théorique de l'état du système.

A ce point de la discussion la question qui se pose naturellement [61] est de savoir quelle est la différence entre l'état amorphe et l'état cristallin. D'après ce qu'on a vu aux chapitres précédents l'arrangement atomique dans l'état amorphe n'est pas totalement chaotique. Par rapport à l'état cristallin, il y a dans l'état amorphe conservation de l'ordre à courte distance (environnement aux premiers voisins, coordinance) et perte de l'ordre à grande distance (périodicité de la structure).

De l'existence de l'ordre à grande distance la théorie quantique tire immédiatement les plus importantes conclusions concernant les états électroniques dans un cristal [62] (Théorème de Bloch, Zone de Brillouin, théorie des bandes). Les énergies d'un électron dans un cristal peuvent être groupées en bandes d'énergie permise et non permise (gap). Dans les isolants et les semiconducteurs, on distingue une bande de valence complètement remplie et une bande de conduction entièrement vide (théoriquement à 0°K). L'absorption d'un photon, d'énergie $h\nu$, produisant l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction (transition directe pour simplifier) doit satisfaire à deux conditions :

- conservation de l'énergie

$$E_c(k_c) - E_v(k_v) = h\nu$$

- conservation des moments

$$\hbar\vec{k}_c - \hbar\vec{k}_v = \text{moment du photon}$$

E_c et E_v sont les énergies des électrons respectivement dans la bande de conduction et la bande de valence.

$\vec{k}$ est le vecteur d'onde de l'onde plane décrivant la propagation de l'électron dans la bande considérée (c ou v)

$h = 2\pi\hbar$ est la constante de Planck

La grandeur macroscopique qui semble la plus facile à relier à la structure fine des états électroniques est le coefficient d'absorption $\alpha(h\nu)$ (ou ε_2) [58]. $\alpha(h\nu)$ est proportionnel à la densité conjointe d'états (bande de valence et bande de conduction) qui reflète les propriétés géométriques des bandes dans la zone de Brillouin. Les structures observées sur le spectre de $\alpha(h\nu)$ (ou de ε_2) sont donc caractéristiques des transitions aux divers points critiques (singularité de Van-Hove) de la zone de Brillouin.

De nombreux travaux théoriques fondés sur différentes approches (liaisons fortes, pseudo-potentiel) [63 , 64] ont montré que la notion de bandes d'énergie permise et interdite n'est pas nécessairement liée à l'ordre à grande distance mais dépend essentiellement de l'ordre à courte distance. Ce principe étant posé, on sent bien physiquement que dans un semiconducteur amorphe les maxima de $\alpha(h\nu)$ (ou de ε_2) continuent à correspondre aux transitions interbandes ($b_v \longrightarrow b_c$). L'absorption d'un photon est toujours gouvernée par la conservation de l'énergie, mais la conservation des moments n'a plus de sens dans la mesure où on ne peut pas définir un moment associé à un électron en l'absence de périodicité dans la structure. Ceci entraîne nécessairement une perte d'information (règles de sélection). Cependant il faut noter un résultat expérimental remarquable, le spectre de $\alpha(h\nu)$ (ou de ε_2) dans un composé amorphe reflète une réduction sélective de certains maxima du spectre par rapport au cristal correspondant [64]. Cette propriété traduit l'influence de l'ordre à courte distance sur les transitions interbandes.

Bien que l'ensemble des problèmes soulevés par les propriétés optiques dans les semiconducteurs amorphes par rapport aux cristaux correspondants soit loin d'être résolu (citons par exemple la limite d'absorption, la notion d'exciton, l'interaction électron-phonon,

les règles de sélection etc...) il nous a paru nécessaire de mettre à contribution ces propriétés dans l'étude des composés (amorphes et cristallins) du système germanium-sélénium pour tenter de déterminer les niveaux électroniques dans ces matériaux et de mettre en évidence l'influence de l'ordre local. A partir des niveaux électroniques nous entendons obtenir une image expérimentale de la densité d'états (structures importantes de celle-ci) dans le domaine de 1 eV à 6 eV. Les variables mises en jeu dans cette investigation sont :

- l'énergie des photons incidents
- la température
- la composition (teneur en germanium)
- la structure (comparaison du cristal et de l'amorphe de même composition).

Les mesures portent sur les indices de réfraction, les coefficients d'absorption et les coefficients de réflexion.

Pour discuter les résultats concernant les indices de réfraction nous utilisons une approche phénoménologique fondée simplement sur l'existence, de bandes d'énergie permise et interdite, chaque bande permise étant modélisée par un ensemble d'oscillateurs vibrant à la même fréquence. Les limites d'absorption sont analysées dans le cadre des modèles théoriques existants. Comme il n'est pas question de mesurer le pouvoir réflecteur sur l'ensemble du spectre, nous interprétons directement les courbes de réflectivité sans passer par l'inversion de Kramers-Kronig, pour en tirer les énergies des transitions électroniques observées.

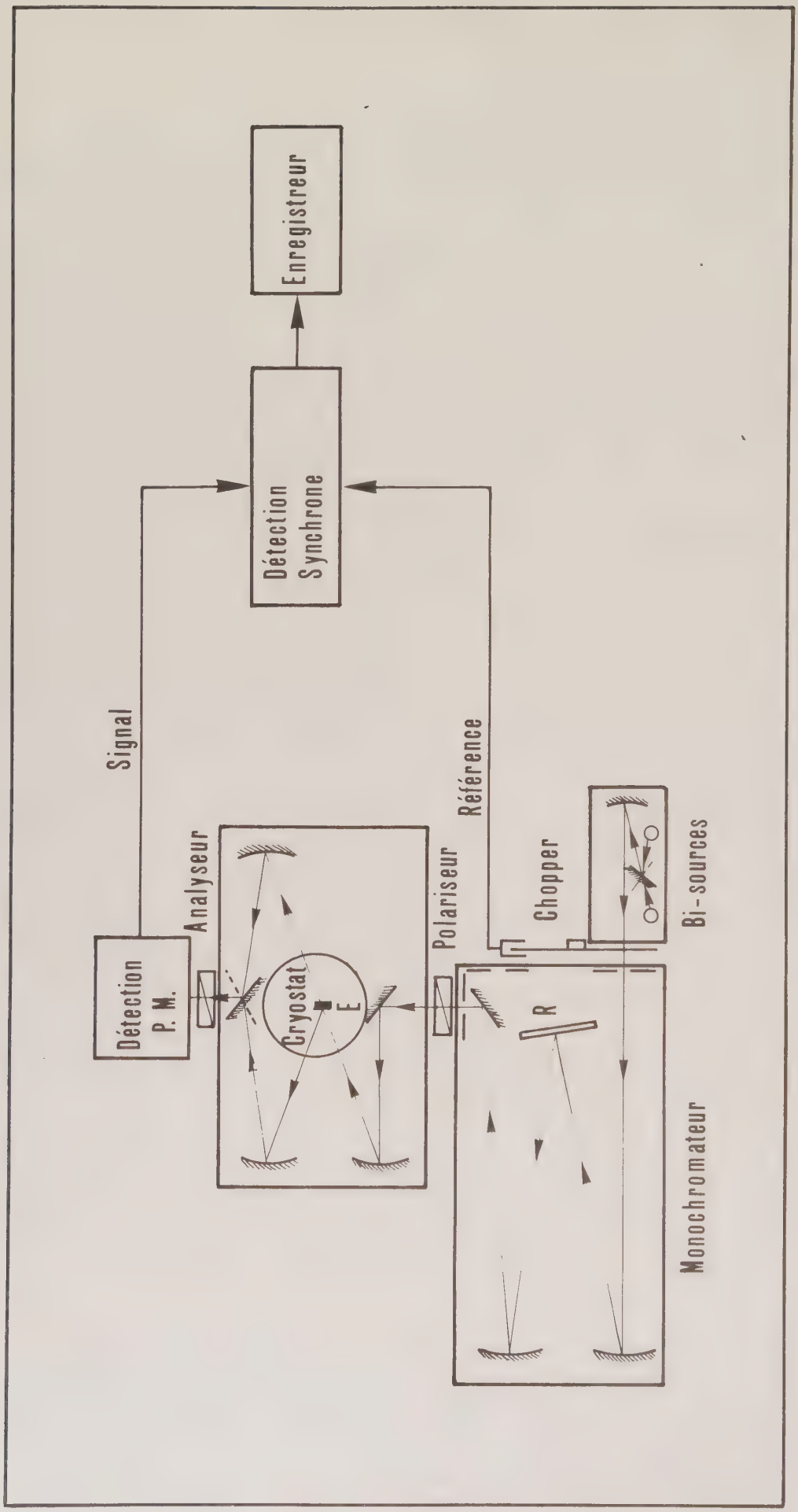


FIGURE 18 : Schéma du dispositif de mesure de la transmission et de la réflexion : spectromètre monofaisceau.

II - ASPECT EXPERIMENTAL -

Nous décrivons dans cette partie le dispositif expérimental commun à toutes les mesures que nous avons effectuées (indice, limite d'absorption et réflectivité simple). Le schéma synoptique complet de ce disposif expérimental est donné dans la figure 18

a - Source -

Un ensemble bisources Jobin-Yvon composé de deux sources [une lampe à arc au deutérium (40 W) et une lampe à filament de tungstène (45 W)] permet de couvrir la gamme spectrale de 2000 Å à 4µ

b - Monochromateur -

C'est un monochromateur simple faisceau à réseaux Jobin-Yvon type HRS1 de focale f = 588mm . Deux réseaux sont utilisés : un réseau gravé 1220 traits/mm blazé à 2500 Å (2000 Å - 7000 Å), et un réseau gravé 1220 traits/mm blazé à 7500 Å (6500 Å - 9000 Å). L'utilisation au 1er ordre de ces réseaux assure une résolution optimale de 11000 avec des fentes entrée-sortie de l'ordre de 50 µ .

Dans cette gamme spectrale (2000 Å - 9000 Å) les problèmes d'ordre sont résolus en intercalant dans le faisceau lumineux différents filtres (quartz de 1800 Å à 3500 Å , pyrex de 3000 Å à 7000 Å , filtre rouge au delà de 6500 Å). Le recoupement des gammes est largement suffisant pour obtenir un spectre totalement exempt de second ordre.

Le système dispersif est linéaire en longueur d'onde.

Les polarisateurs utilisés sont de type nicol ou des polaroids

c - Platine de mesure -

Une platine de mesure (CODERG), adaptée optiquement au monochromateur décrit précédemment, permet par simple rotation du miroir de sortie de travailler soit en transmission, soit en réflexion. Un dispositif de rotation du porte échantillon permet de placer l'échantillon en position transmission, avec une incidence normale, et en position réflexion avec une incidence de l'ordre de 6°.

d - Détection -

La détection se fait par photomultiplicateurs. Deux photomultiplicateurs ont été utilisés (Hamamatsu type R 406 [6000 Å - 9000 Å] , et type R 456 [1700 Å - 8000 Å]) . Pour obtenir le meilleur rapport signal sur bruit possible, le faisceau d'entrée est modulé à 125 Hz et le signal de sortie du photomultiplicateur est amplifié et redressé à l'aide d'une détection synchrone (A.T.N.E). On obtient un gain variable de la chaîne de détection en faisant varier la résistance de charge du photomultiplicateur dans la partie étalonnée linéaire. L'information est enfin obtenue sous forme d'enregistrement que l'on dépouille "à la main".

e - Dispositif cryogénique -

Les expériences à température variable sont effectuées au moyen

d'un cryostat à circulation d'azote Coderg permettant de réaliser des paliers de température entre 450°K et 100°K. La température est mesurée au moyen d'une résistance de platine étalonnée fixée sur le support d'échantillons. La stabilisation de la température du porte échantillon à une valeur déterminée est obtenue par ajustement de deux paramètres : puissance de réfrigération liée au débit d'azote dans le capillaire traversant le porte échantillon , puissance de chauffage fournie par la résistance collée sur le porte échantillon. On réalise ainsi une stabilité en température de ± 2°K sur une durée d'enregistrement de trente minutes. Les fenêtres utilisées sont en quartz suprasil et ne nous limitent pas dans la gamme spectrale explorée. Le vide dans le cryostat est réalisé à l'aide d'une pompe turbomoléculaire Balzers type TVS-253 qui assure un vide exempt de vapeurs d'huile.

Les mesures à très basse température sont faites dans un cryostat (MERIC) à immersion dans de l'helium liquide. Pour supprimer les bulles on pompe sur le bain d'helium.

III - INDICES ET BIREFRINGENCE -

A - Mode opératoire -

L'indice de réfraction n des composés amorphes Ge_xSe_{1-x} pour $0 \leqslant x \leqslant 0.30$ est mesuré à 1,06µ à l'aide de prismes taillés dans ces matériaux en utilisant la méthode du minimum de déviation déjà citée [65]. Afin d'éviter une réflexion totale, à cause des indices élevés dans ces matériaux, les prismes ont un angle au sommet A petit (voisin de 13°). La mesure de l'angle D de déviation minimum en lumière monochromatique permet de déduire l'indice de réfraction de la relation.

$$n = \frac{\sin (A + D)}{\sin A} \qquad (8)$$

La précision relative obtenue par cette méthode est de l'ordre de 0.5 % .

$GeSe_2$ amorphe et $GeSe_2$ cristallin étant très fragiles, il ne nous a pas été possible de tailler des prismes dans ces matériaux. Aussi nous avons adopté pour la mesure de leurs indices, ainsi que pour la mesure de la birefringence dans le cas du monocristal, une méthode classique de franges d'interférences. L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle ne permet pas, comme nous allons le voir, d'obtenir l'indice réel. Nous avons vu au paragraphe I de ce chapitre que la différence de phase ϕ , introduite par la transmission dans un échantillon à faces parallèles d'épaisseur d et d'indice n d'un faisceau lumineux monochromatique de longueur d'onde λ est donnée par la relation (7)

Il en résulte que : $\frac{d\phi}{d\lambda} = -\frac{4\pi d}{\lambda^2}\left(n - \lambda \frac{dn}{d\lambda}\right)$ (9)

En faisant varier de façon continue la longueur d'onde λ , on obtient des franges d'interférences. L'interfrange $\Delta\lambda$ correspond à $\Delta\phi = \pi$. On en déduit un indice apparent n^* , différent de l'indice réel n , auquel il est relié par :

$$n^* = \frac{\lambda^2}{2d\Delta\lambda} = n - \lambda \frac{dn}{d\lambda} \qquad (10)$$

Si la variation de n en fonction de λ est faible, ce qui se produit généralement dans l'infrarouge, on peut confondre n et n^* . Par contre au voisinage de la limite d'absorption du matériau la différence $(n^* - n)$ (généralement positive car $\frac{dn}{d\lambda} < 0$) peut être importante, ce qui a déjà été signalé par d'autres auteurs [66 , 67] .

La biréfringence se mesure [67] en plaçant l'échantillon entre un analyseur et un polariseur. Un raisonnement analogue à celui fait pour l'indice permet de montrer qu'on obtient également des franges d'interférences, dont on déduit une birefringence apparente Δn^* par la relation suivante :

$$\Delta n^* = \frac{\lambda^2}{d\Delta\lambda} = \Delta n - \lambda \frac{d\Delta n}{d\lambda} \qquad (11)$$

L'observation des franges dans les deux cas (indice et biréfringence) est conditionnée d'une part par la résolution du monochromateur qui doit être supérieure à $\lambda/\Delta\lambda$ (ceci ne pose pas de problèmes particuliers), et d'autre part par la qualité du poli et le parallèlisme des faces des échantillons. Cette dernière condition est la plus critique, mais d'une façon générale elle est vérifiée a posteriori par l'obtention même des franges.

Pour $GeSe_2$ cristallin, les échantillons utilisés pour effectuer ces mesures sont des lamelles à faces parallèles d'épaisseurs variant entre 1,5μ et 2,3 mm. Ils sont tous obtenus par clivage. Le poli des surfaces

est pratiquement parfait. Les échantillons minces ($d < 20\mu$) tiennent par capillarité sur des plaquettes en quartz. Le fait que le cristal soit facilement clivable donne le plus souvent des échantillons avec une épaisseur non uniforme (surface en marches). L'existence des franges d'interférences et leur contraste nous permet de sélectionner les bons échantillons. Les mesures d'indices sont faites surtout avec des échantillons minces ($d < 50\mu$) et les mesures de biréfringence sont faites avec des échantillons plus épais ($d > 100\mu$) . Nous avons pu mesurer les indices parallèlement aux axes cristallins contenus dans le plan de clivage. Par contre, on ne peut pas déterminer directement les indices perpendiculairement au plan de clivage (la difficulté d'obtenir des échantillons taillés perpendiculairement au plan de clivage, suffisamment minces et de bonne qualité a été signalé au chapitre I.). Une technique d'enrobage nous a permis de tourner cette difficulté, mais l'épaisseur minimum réalisée par polissage mécanique est de 1mm. Dans cette géométrie il n'est donc possible d'effectuer que des mesures de biréfringence;

Pour $GeSe_2$ amorphe, un seul échantillon a pu être sélectionné pour la mesure de l'indice. C'est un échantillon aminci par polissage mécanique à environ 100μ et dont l'épaisseur est ramenée par attaque chimique à 27μ environ tout en conservant une bonne qualité de surface et de planéité.

La précision sur la mesure de l'indice n^* (ou Δn^*) est, d'après les relations précédentes, limitée par la précision sur la position des franges et par la précision sur les mesures d'épaisseur.
L'incertitude relative sur la position des franges est d'environ 10^{-3} .
L'incertitude relative sur les mesures d'épaisseur, faites au comparateur pour les échantillons épais (100μ à 2 mm), est d'environ 2.10^{-2}; c'est la plus importante. Il est à noter que, pour un échantillon donné, l'incertitude sur l'épaisseur donne une erreur systématique qui se traduit sur les courbes par une affinité. Par ailleurs, pour les échantillons très minces ($d < 20\mu$), les épaisseurs sont déduites d'une normalisation de la biréfringence, de l'indice et également du coefficient

TABLEAU 3 :

INDICES DE REFRACTION DES COMPOSES Ge_xSe_{1-x}

A $\lambda = 1{,}06\ \mu$ et $T = 300^{\circ}\ K$

x	n	d_{g/cm^3}	$\frac{1}{d}\ \frac{n^2-1}{n^2+2}$	$\frac{1}{d}\ (n^2-1)$
0	2,511	4,28	0,1493	1,238
0,04	2,513	4,32	0,1479	1,227
0,15	2,484	4,360	0,1454	1,193
0,20	2,460	4,365	0,1436	1,157
0,25	2,452	4,35	0,1437	1,150
0,30	2,404	4,30	0,1433	1,116
0,33		4,26		

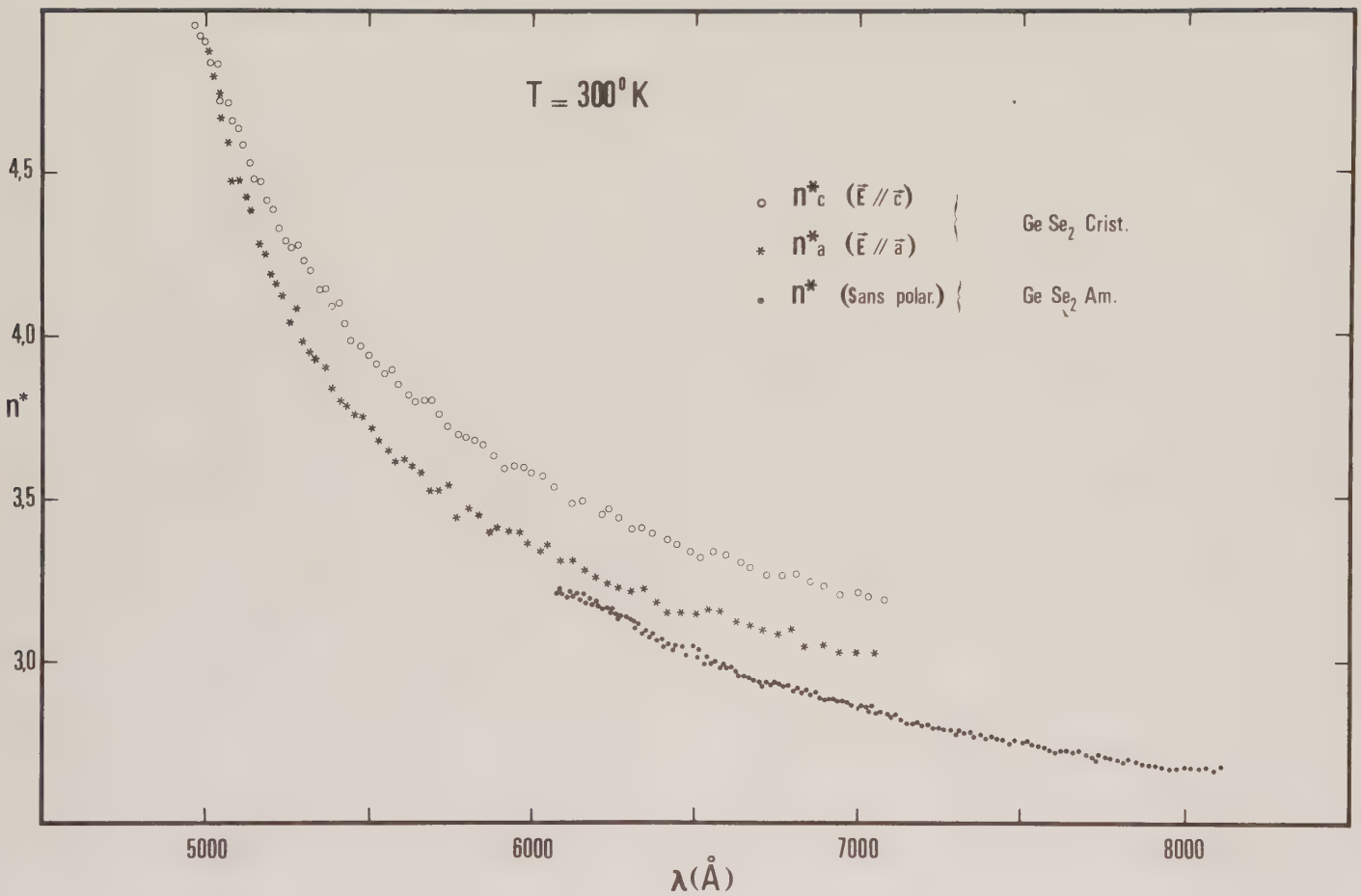


FIGURE 19 : Dispersion des indices de réfraction de $GeSe_2$ cristallin pour des polarisations parallèles aux deux axes cristallins contenus dans le plan de clivage, et de $GeSe_2$ amorphe sans polarisation à la température ambiante.

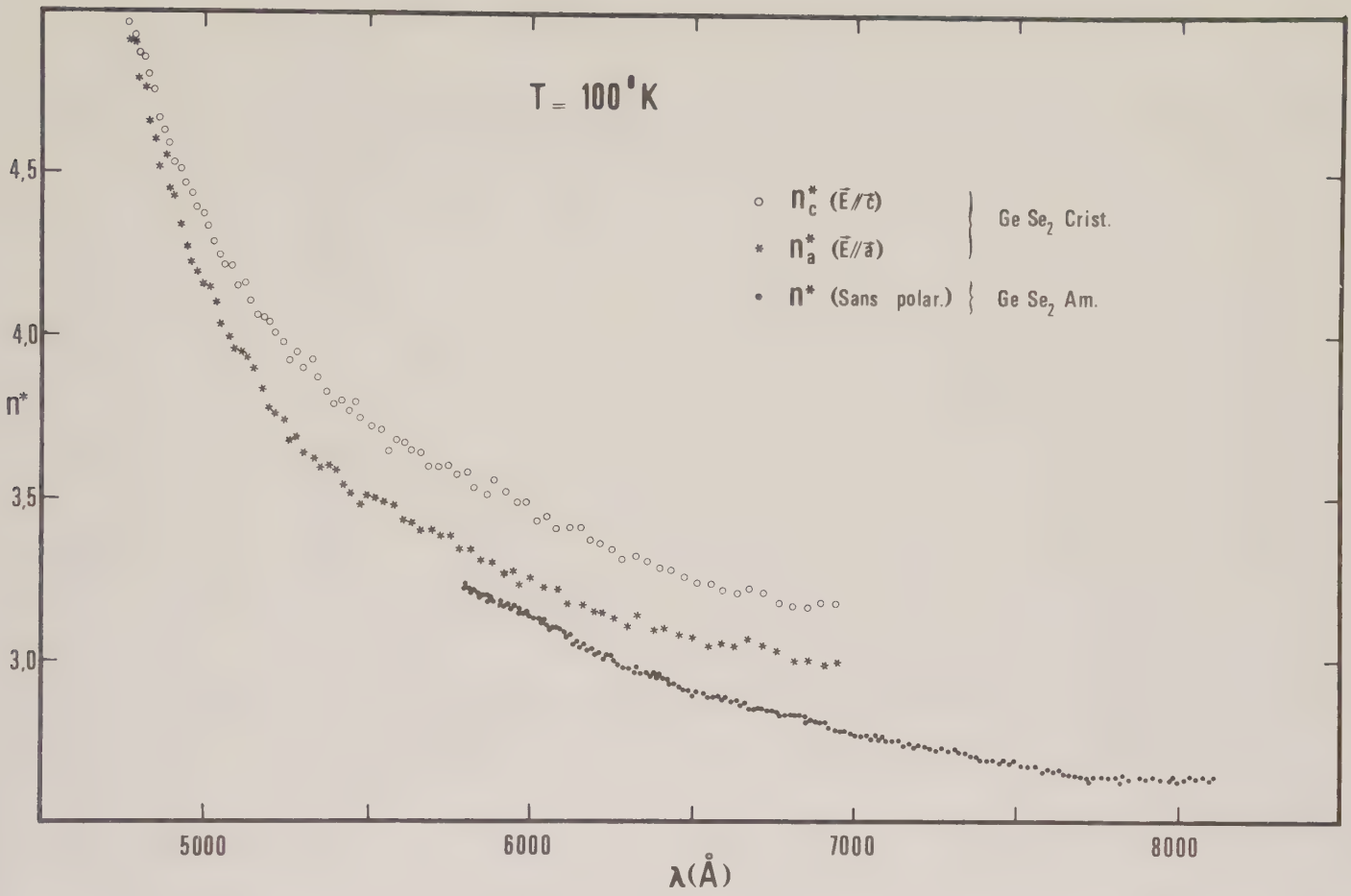


FIGURE 20 : Dispersion des indices de réfraction de $GeSe_2$ cristallin ($\vec{E}//\vec{a}$ et $\vec{E}//\vec{c}$) et de $GeSe_2$ amorphe à la température de l'azote liquide.

d'absorption à partir des résultats obtenus avec des échantillons plus épais d'épaisseur mesurable. On peut estimer que l'incertitude relative sur n^* et Δn^* est d'environ $2\ 10^{-2}$.

Ces dernières mesures (n^* et Δn^*) ont été faites à deux températures (300°K et 100°K).

B - Résultats expérimentaux -

Les valeurs des indices de réfraction pour les composés amorphes Ge_xSe_{1-x} ($0 < x < 0.30$) sont regroupées dans le tableau 3. On remarque que la variation de n entre le sélénium et $GeSe_2$ est très faible ($\frac{\Delta n}{n} \simeq 4\ \%$). D'autre part l'indice a tendance à décroitre quand on passe de Se à $GeSe_2$.
A partir de ces mesures la valeur extrapolée de l'indice à $1{,}06\mu$ pour $GeSe_2$ amorphe est de l'ordre de ($2{,}40 \pm 0.05$).

L'allure générale de la dispersion des indices, au voisinage de la limite d'absorption dans $GeSe_2$ amorphe et dans $GeSe_2$ cristallin (parallèlement aux axes cristallins contenus dans le plan de clivage) est rapportée sur les figures 19 et 20. Afin de ne pas surcharger les figures nous donnons pour $GeSe_2$ cristallin les courbes obtenues avec un seul échantillon. Nous avons cependant pu travailler avec plusieurs échantillons provenant d'un même lingot ou de lingots différents. Nous avons remarqué un écart de quelques pour cents dans les résultats d'un échantillon à l'autre. Il peut y avoir à cela plusieurs raisons : écarts à la stoechiométrie, présence d'impuretés, contraintes internes, légères erreurs d'orientation du monocristal et enfin d'éventuelles erreurs dans l'évaluation des épaisseurs.
Pour $GeSe_2$ amorphe (un seul échantillon) nous trouvons par la méthode des franges d'interférences le bon ordre de grandeur pour l'indice ($n^* \simeq 2.6$ à 8000 Å) comparé à celui déduit précédemment.

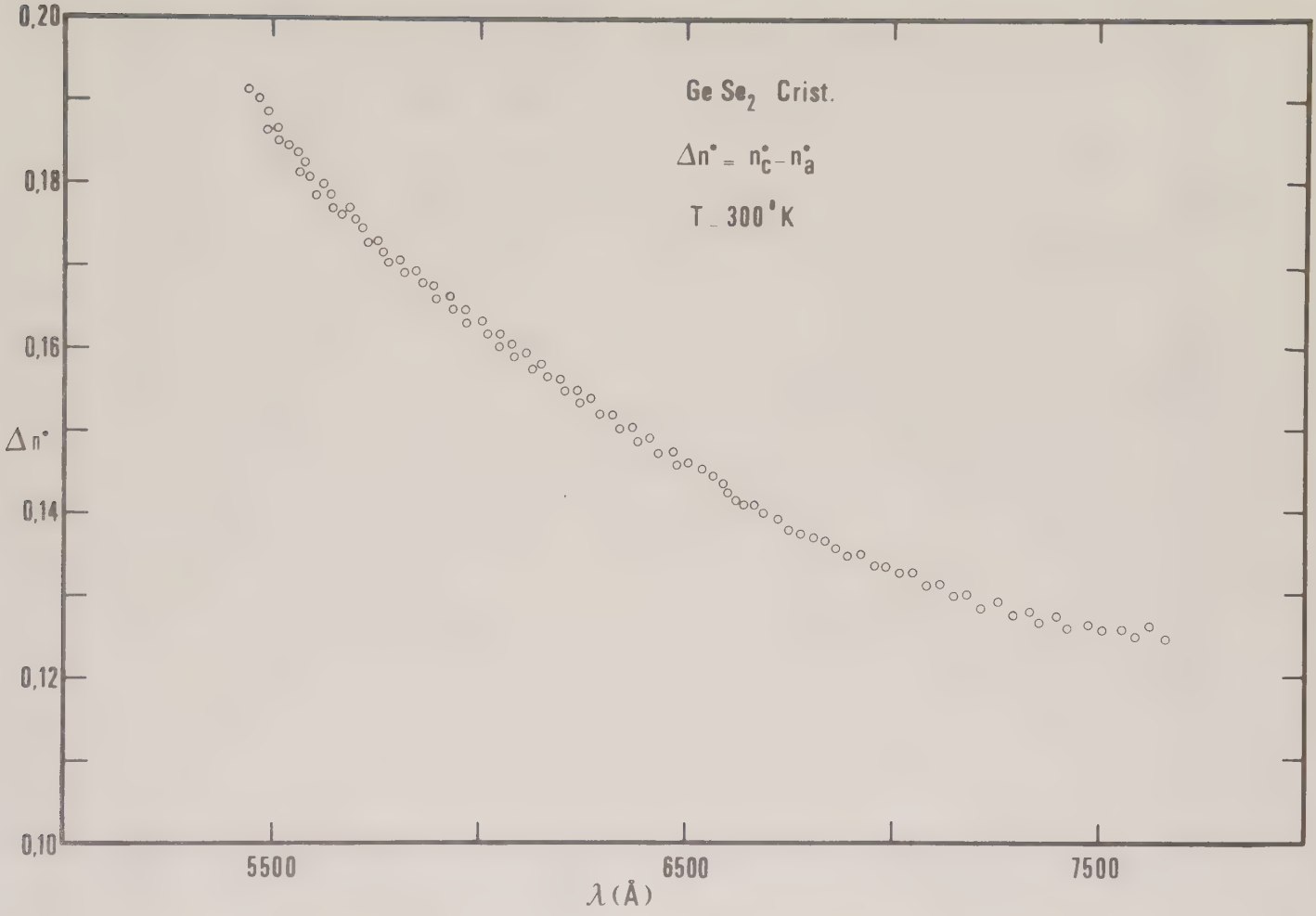


FIGURE 21 : Dispersion de la biréfringence de $GeSe_2$ cristallin parallèlement au plan de clivage à la température ambiante.

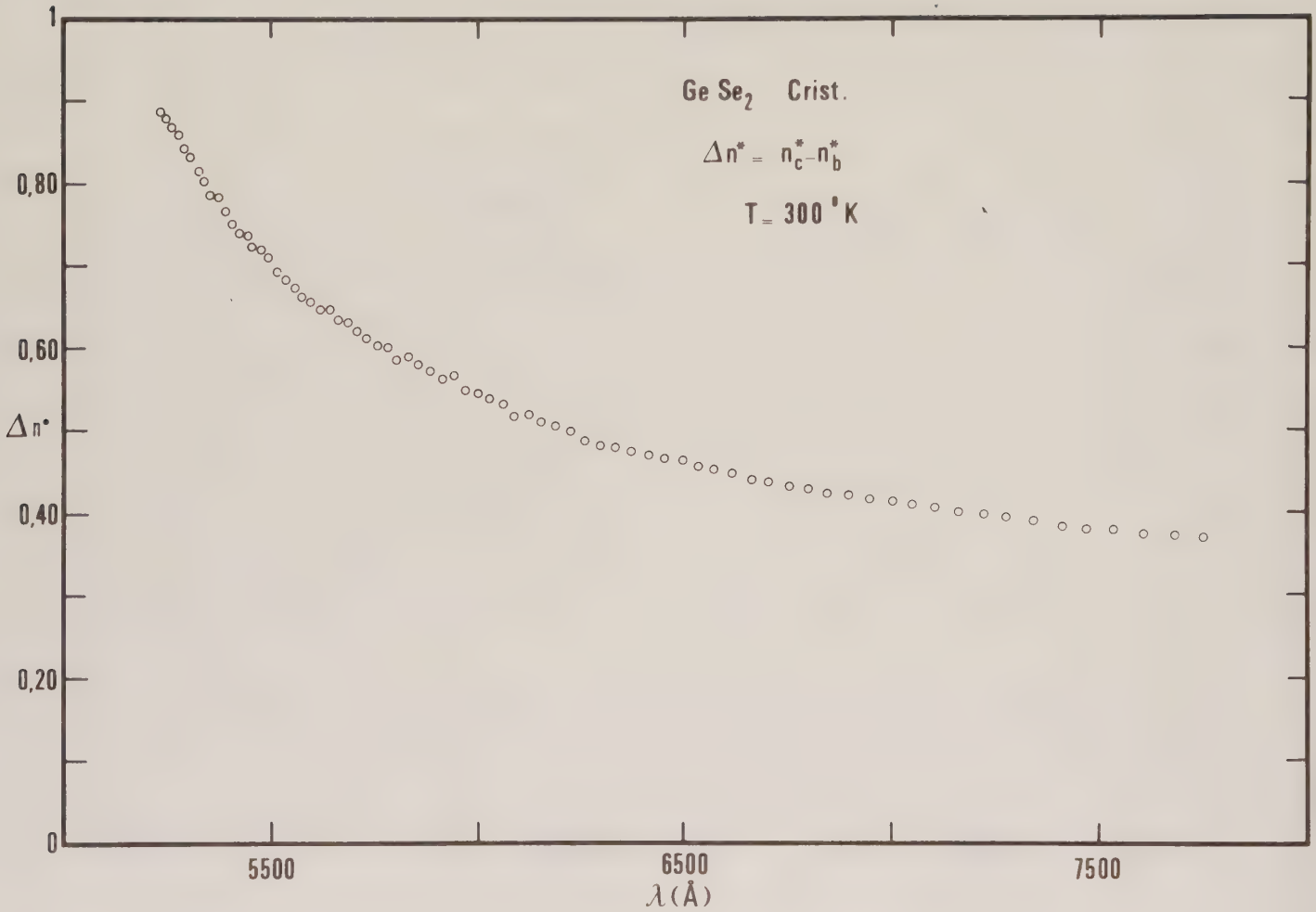


FIGURE 22 : Dispersion de la biréfringence de $GeSe_2$ cristallin perpendiculairement au plan de clivage à la température ambiante.

Les résultats de la biréfringence parallèlement et perpendiculairement au plan de clivage dans $GeSe_2$ monocristallin sont rapportés respectivement sur les figures 21 et 22. Là encore nous donnons dans chaque cas la courbe pour un seul échantillon. Signalons toutefois que des écarts semblables à ceux obtenus pour les indices sont observés avec différents échantillons. Les valeurs de la birefringence parallèlement au plan de clivage [Fig 21] sont en accord avec les valeurs des indices n^*_a et n^*_c [Fig 19] mesurés directement. Perpendiculairement au plan de clivage [Fig 22] on observe la plus grande anisotropie d'indice (à 5500 Å $\Delta n^*_{\perp} \simeq 0.70 \pm 0.02$ et $\Delta n^*_{//} \simeq 0.19 \pm 0.004$; à 7500 Å ; $\Delta n^*_{\perp} \simeq 0.40 \pm 0.01$ et $\Delta n^*_{//} \simeq 0.125 \pm 0.005$). Ceci est lié probablement au fait que $GeSe_2$ cristallin est un composé lamellaire : l'anisotropie des liaisons parallèlement et perpendiculairement au plan de clivage n'est pas de même nature (liaisons intrafeuillets et liaisons interfeuillets chapitre I)

L'analyse au microscope polarisant (chapitre I) a montré que

$$n_b < n_a < n_c$$

On peut ajouter que comparativement à l'indice de $GeSe_2$ amorphe ($n^*_{amorphe}$) [Fig 19] on a :

$$n^*_b < n^*_{amorphe} < n^*_a \quad n^*_c$$

De façon plus précise, à 7000 Å par exemple, on a

$$\frac{n^*_a + n^*_{\ldots} + n^*_c}{3} \quad 3.0 \pm 0.1$$

$$n^*_{amorphe} \simeq 2.90 \pm 0.06$$

L'indice dans $GeSe_2$ amorphe est donc proche de la moyenne des indices dans $GeSe_2$ cristallin suivant les trois axes.

C - Analyse des résultats -

Compte tenu de ce que nous disposons de deux types d'informations expérimentales, d'une part, des valeurs des indices à 1,06µ pour les composés amorphes Ge_xSe_{1-x} ($0 < x < 0.30$) et d'autre part de la dispersion des indices effectifs au voisinage de la limite d'absorption pour $GeSe_2$ cristallin et $GeSe_2$ amorphe, nous allons, pour discuter ces résultats, développer deux axes d'interprétation distincts.

1 - Composés amorphes Ge_xSe_{1-x} avec $0 < x < 0.30$ -

Pour essayer d'interpreter les résultats dans ces composés nous avons utilisé la relation de Lorentz-Lorenz [68] :

$$\frac{1}{d}\,\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{R}{M} \qquad (12)$$

d est la densité du matériau

M est la masse moléculaire du composé

R est la refractivité moléculaire du composé

De façon générale pour un composé donné R est égale à la somme des refractivités atomiques des constituants du composé ou plus exactement des unités structurales qui forment le réseau.

Cette relation tient compte d'un champ local dû à la polarisation

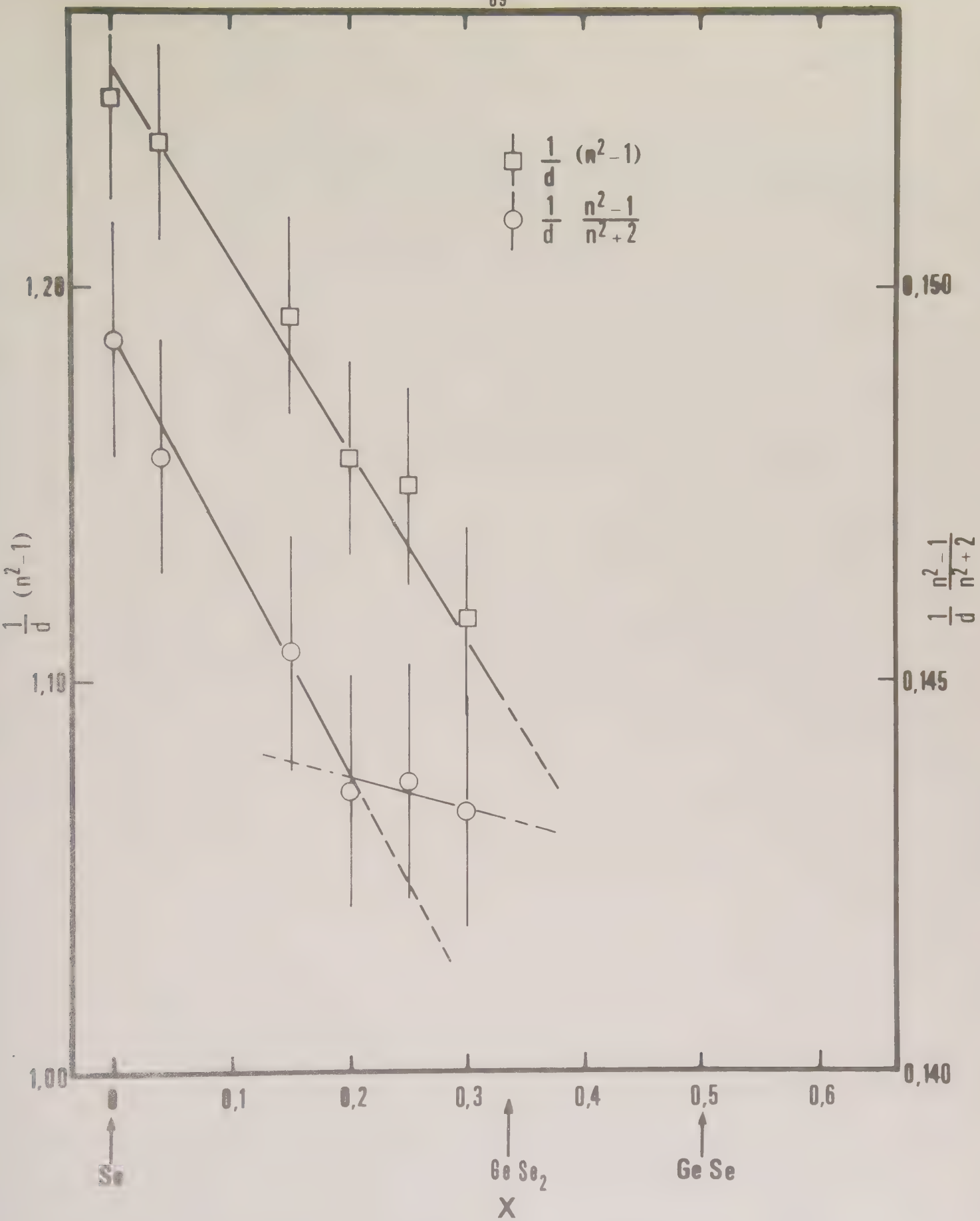


FIGURE 23 : Courbes mettant en évidence une corrélation entre l'indice de réfraction n, la densité d et la composition des composés amorphes G_xSe_{1-x} ($0 \leq x \leq 1/3$. En fonction de la composition :

(1) $\frac{1}{d}(n^2-1)$ est linéaire

(2) $\frac{1}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2}$ fait apparaître deux domaines pour x : $0 \leq x \leq 0,20$ et $0,20 \leq x \leq 1/3$.

de l'environnement local par l'onde incidente. Si l'on néglige ce champ local la relation précédente devient [69] :

$$\frac{1}{d}(n^2 - 1) = \frac{R}{M} \qquad (13)$$

d , M et R ont la même signification que précédemment.

Les valeurs de densités en fonction de x donné dans le tableau 3 sont des résultats de mesures faites par BRENAC [15 , 17]

Nous avons porté sur un même graphique $\frac{1}{d}\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ et $\frac{1}{d}(n^2 - 1)$ en fonction de x [Fig 23]

La dépendance linéaire en fonction de x [Fig 23], aux erreurs expérimentales près, de $\frac{1}{d}(n^2 - 1)$ montre que l'on peut décrire les composés Ge_xSe_{1-x} pour $0 < x < 0.33$ par deux unités structurales :

Par contre la dépendance en fonction de x de $\frac{1}{d}\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ [Fig 23] indique une cassure très nette pour x = 0.20. Cette cassure suggère une rupture dans la nature des unités structurales.

Ce dernier résultat , est plus satisfaisant que le premier car il est en accord avec ce qui a été établi à partir des résultats de la diffusion Raman dans ces composés [41] . Les atomes de germanium ont tendance à se diluer au maximum dans le sélénium et pour la composition x = 0.2 on a des groupements $GeSe_4$ liés entre eux par des liaisons Se-Se ce qui ne laisse plus, à partir de cette composition d'atomes sélénium disponibles pour former des séquences Se-Se-Se.

En résumé la relation de Lorentz-Lorenz est la mieux adaptée pour décrire la variation des indices en fonction de x dans nos composés, comme c'est généralement observé dans des solides moléculaires (68).

2 - $GeSe_2$ cristallin et amorphe : dispersion des indices -

L'analyse de la dispersion des indices dans $GeSe_2$ amorphe et $GeSe_2$ cristallin est faite par une formule de Sellmeier à deux, trois ou quatre paramètres. Cette formule résulte de la théorie générale de la dispersion où les contributions électroniques et ioniques sont représentées par des oscillateurs de Lorentz sans amortissement [70 , 67] . Dans notre cas comme les mesures ont été faites près de la limite d'absorption la contribution ionique peut être négligée.

Nous avons essayé trois modèles qui nous paraissent physiquement intéressants.

a - Modèle à un oscillateur : toutes les transitions électroniques sont décrites par un oscillateur moyen :

$$n^2 = 1 + \frac{B\lambda^2}{C\lambda^2 - 1} \qquad (14)$$

$C = \lambda_o^{-2}$: λ_o est la longueur d'onde caractéristique de la bande d'absorption.

B est lié à la force d'oscillateur.

b - Modèle à un oscillateur plus une constante : les longueurs d'onde caractéristiques de tous les oscillateurs associés aux transitions électroniques sauf une sont considérées comme très faibles devant λ ce qui permet d'écrire :

$$n^2 = A + \frac{B\lambda^2}{C\lambda^2 - 1} \qquad (15)$$

TABLEAU 4 : (I, II et III)

PARAMETRES DES FORMULES DE SELLMEIER POUR $GeSe_2$ CRISTALLIN

I - 1 oscillateur

$$n^2 = 1 + \frac{B\lambda^2}{c\lambda^2 - 1}$$

Température	$\vec{E} // \vec{a}$					$\vec{E} // \vec{c}$				
	B (μ^{-2})	C (μ^{-2})	δn	λ_o (Å)	E_o (Ev)	B (μ^{-2})	C (μ^{-2})	δn	λ_o (Å)	E (eV)
300°K	30,17	8,79	0,2	3373	3,68	41,29	9,52	0,07	3241	3,83
100°K	39,99	10,04	0,2	3156	3,93	46,88	10,56	0,1	3077	4,03

II - 1 oscillateur + constante

$$n^2 = A + \frac{B\lambda^2}{c\lambda^2 - 1}$$

Température	$\vec{E} // \vec{a}$						$\vec{E} // \vec{c}$					
	A	B (μ^{-2})	C (μ^{-2})	δn	λ_o (Å)	E_o (ev)	A	B (μ^{-2})	C (μ^{-2})	δn	λ_o (Å)	E_o (eV)
300°K	6,84	4,18	5,73	1.510^{-2}	4178	2,97	6,14	10,30	6,74	$8\ 10^{-3}$	3852	3,22
100°K	6,87	4,66	6,30	1.510^{-2}	3984	3,11	6,58	9,38	7,08	$7\ 10^{-3}$	3758	3,30

III - 2 oscillateurs

$$n^2 = 1 + \frac{B_1\lambda^2}{C_1\lambda^2 - 1} + \frac{B_2\lambda^2}{C_2\lambda^2 - 1}$$

Température	$\vec{E} // \vec{a}$									$\vec{E} // \vec{c}$								
	B_1 (μ^{-2})	C_1 (μ^{-2})	B_2 (μ^{-2})	C_2 (μ^{-2})	δn	λ_1 Å	λ_2 Å	E_1 (eV)	E_2 (eV)	B_1 (μ^{-2})	C_1 (μ^{-2})	B_2 (μ^{-2})	C_2 (μ^{-2})	δn	λ_1 Å	λ_2 Å	E_1 (eV)	E_2 (eV)
300°K	0,60	4,85	69,02	14,40	$5\,10^{-3}$	4541	2635	2,73	4,71	4,36	6,04	114,33	21,90	$8\,10^{-3}$	4069	2137	3,05	5,82
100°K	0,69	5,30	84,33	16,85	$5\,10^{-3}$	4344	2436	2,85	5,09	1,31	5,72	91,06	16,62	$3\,10^{-3}$	4181	2453	2,97	5,05

A représente la contribution à l'indice de tous les oscillateurs situés dans l'ultra-violet lointain.

c - Modèle à deux oscillateurs : l'indice est décrit dans ce cas par deux oscillateurs moyens traduisant l'effet global des transitions électroniques de deux bandes distinctes.

$$n^2 = 1 + \frac{B_1 \lambda^2}{C_1\lambda^2 - 1} + \frac{B_2 \lambda^2}{C_2\lambda^2 - 1} \qquad (16)$$

L'optimisation de ces différents paramètres est faite par une méthode des moindres carrés sur n^* en tenant compte de la relation (10) et en s'assurant qu'on obtient bien le minimum absolu de la forme quadratique en faisant varier les paramètres initiaux.

La dispersion des résultats expérimentaux, avec différents échantillons, se retrouve pour les différents paramètres, ceci dans le cas du cristal ou nous avons pu disposé de plusieurs échantillons. Signalons toutefois que quel que soit l'échantillon les écarts quadratiques moyens sont moindres avec les modèles (b) et (c) qu'avec le modèle (a). Nous avons fait une optimisation avec des valeurs d'indices moyennées sur plusieurs échantillons. Les valeurs des paramètres ainsi déterminés sont rassemblés dans le tableau 4. Nous donnons également les paramètres obtenus pour $GeSe_2$ amorphe (tableau 5). L'examen de ces résultats conduit aux constatations suivantes.

a) Le modèle à un oscillateur donne un oscillateur moyen centré autour de 4 eV aussi bien dans $GeSe_2$ cristallin que dans $GeSe_2$ amorphe. Le paramètre B qui traduit la force d'oscillateur est, dans $GeSe_2$ amorphe, une moyenne de celui dans $GeSe_2$ cristallin suivant les deux polarisations. La dépendance en température donne :

TABLEAU 5 : (I, II, III)

PARAMETRES DES FORMULES DE SELLMEIER POUR $GeSe_2$ AMORPHE

I - 1 oscillateur

$$n^2 = 1 + \frac{B\lambda^2}{c\lambda^2 - 1}$$

Température	B (μ^{-2})	C (μ^{-2})	δn	λ (Å)	E (eV)
300°K	36,13	9,91	$1.4\ 10^{-2}$	3177	3,90
150°K	39,94	10,91	$3\ 10^{-2}$	3028	4,09

II - 1 oscillateur + constante

$$n^2 = A + \frac{B\lambda^2}{c\lambda^2 - 1}$$

Température	A	B (μ^{-2})	C (μ^{-2})	δn	λ (Å)	E (eV)
300°K	3,69	11,06	6,79	$3\ 10^{-4}$	3838	3,23
150 °K	3,89	10,52	7,13	$3\ 10^{-4}$	3745	3,31

III - 2 oscillateurs

$$n^2 = 1 + \frac{B_1 \lambda^2}{C_1 \lambda^2 - 1} + \frac{B_2 \lambda^2}{C_2 \lambda^2 - 1}$$

Température	B_1 (μ^{-2})	C_1 (μ^{-2})	B_2 (μ^{-2})	C_2 (μ^{-2})	δn	λ_1 (Å)	λ_2 (Å)	E_1 (eV)	E_2 (eV)
300°K	10,70	6,74	912,83	335,20	$3\ 10^{-4}$	3857	564	3,22	21,98
150°K	10,28	7,10	1636,08	562,14	$3\ 10^{-4}$	3753	422	3,30	29,37

$$\left(\frac{dE_0}{dT}\right)_{\substack{\text{crist.} \\ \vec{E} // \vec{a}}} \simeq -12{,}5\ 10^{-4}\ \text{eV/°K} \qquad \left(\frac{dE_0}{dT}\right)_{\substack{\text{Crist.} \\ \vec{E} // \vec{c}}} \simeq -10\ 10^{-4}\ \text{eV/°K}$$

$$\left(\frac{dE_0}{dT}\right)_{\text{amorphe}} \simeq -12{,}5\ 10^{-4}\ \text{eV/°K}$$

Ce modèle ne fait pas apparaitre de différences fondamentales entre la phase amorphe et la phase cristalline de $GeSe_2$

b) Le modèle à un oscillateur plus une constante, qui est le plus compatible avec le caractère moyen de ces approximations et la largeur du domaine spectral dans lequel on travaille, fait apparaître une bande moyenne centrée autour de 3 eV aussi bien pour l'amorphe que pour le cristal. Les coefficients de température de cette bande sont

$$\left(\frac{dE_0}{dT}\right)_{\substack{\text{Crist.} \\ \vec{E} // \vec{a}}} \simeq -7\ 10^{-4}\ \text{eV/°K} \qquad \left(\frac{dE_0}{dT}\right)_{\substack{\text{Crist.} \\ \vec{E} // \vec{c}}} \simeq -4\ 10^{-4}\ \text{eV/°K}$$

$$\left(\frac{dE_0}{dT}\right)_{amorphe} \sim -5,4 \quad eV/°K$$

L'anisotropie du paramètre B rend compte pour l'essentiel de l'anisotropie des indices dans $GeSe_2$ cristallin parallèlement au plan de clivage.

D'une manière générale les caractéristiques de la bande d'absorption responsable de la dispersion des indices dans l'amorphe sont voisines de celles dans le cristal pour une polarisation parallèle à l'axe $\vec{c}$.

c) Le modèle à deux oscillateurs conduit à des résultats complètement différents dans la phase cristalline et la phase amorphe.

Dans le cristal les deux bandes E_1 et E_2 sont centrées respectivement autour de 3 eV et de 5 eV avec :

$$\left(\frac{dE_1}{dT}\right)_{\vec{E}//\vec{a}} \simeq -6\ 10^{-4} \quad eV/°K \qquad \left(\frac{dE_2}{dT}\right)_{\vec{E}//\vec{a}} \simeq -15\ 10^{-4} \quad eV/°K$$

$$\left(\frac{dE_1}{dT}\right)_{\vec{E}//\vec{c}} \simeq +4\ 10^{-4} \quad eV/°K \qquad \left(\frac{dE_2}{dT}\right)_{\vec{E}//\vec{c}} \simeq +40\ 10^{-4} \quad eV/°K$$

Les forces d'oscillateurs (paramètres B) sont très anisotropes.

Dans $GeSe_2$ amorphe les deux oscillateurs sont centrés autour de 3 eV et de 25 eV. Les caractéristiques de l'oscillateur situé à plus basse énergie sont très voisines de celles obtenues avec le modèle à un oscillateur plus une constante. Ce résultat semble raisonnable.

Remarque [70]

Le fait que des modèles, ayant des paramètres aussi différents, représentent, avec une assez bonne précision, la dispersion des indices dans le domaine spectral (5000 Å à 7500 Å) où le matériau est transparent, montre combien il est difficile de déterminer de façon unique les caractéristiques des oscillateurs responsables de cette dispersion. Toutefois, comme nous le verrons en détail plus loin, il apparaît que le deuxième modèle donne des indications en accord avec les résultats de mesures du coefficient d'absorption et de réflectivité.

Il serait interessant de tenter de reconstituer à partir des valeurs de la birefringence les différents paramètres des lois de dispersion dans $GeSe_2$ monocristallin. Mais il est évident que dans ce type de méthode si le nombre de paramètres est élevé on peut toujours trouver des jeux différents de paramètres conduisant à des ajustements également satisfaisants.

D - Conclusion -

Nous avons mesuré les indices de réfraction dans les composés amorphes Ge_xSe_{1-x} $(o < x < 1/3)$ et dans $GeSe_2$ cristallin.

D'une part l'analyse des résultats pour les composés Ge_xSe_{1-x} permet d'obtenir des indications sur la structure locale dans ces matériaux en accord avec celles déterminées par diffusion Raman.

D'autre part l'analyse de la dispersion des indices dans $GeSe_2$ cristallin et amorphe montre, quel que soit le modèle considéré l'existence d'une bande d'absorption centrée entre 3eV et 4 eV. De plus, dans $GeSe_2$ cristallin, les forces d'oscillateurs sont pratiquement seules responsables de l'anisotropie des indices dans le plan de clivage.

Notons enfin que,dans $GeSe_2$ cristallin,l'anisotropie des indices perpendiculairement au plan de clivage est 3 à 4 fois plus grande que que celle parallèlement au plan de clivage et que la moyenne des indices suivant les trois axes cristallins correspond à peu près à l'indice dans $GeSe_2$ amorphe.

IV - LIMITES D'ABSORPTION -

A - Mode opératoire -

Le coefficient d'absorption α est déduit de la mesure de la transparence T d'un échantillon d'épaisseur d par la relation

$$T = \frac{I}{Io} = \frac{(1-R)^2 \exp - \alpha d}{1-R^2 \exp - 2\alpha d} \qquad (17)$$

Cette formule s'obtient à partir de la relation (3) [58] en sommant sur les dephasages ϕ . Io, intensité du faisceau incident et I, intensité du faisceau transmis, sont mesurées successivement sur une gamme spectrale donnée (spectromètre monofaisceau). Un programme a été mis au point pour obtenir directement α sur ordinateur, à partir des valeurs de I et Io

Nous avons pris le coefficient de réflexion R constant et indépendant de la longueur d'onde. Compte tenu des valeurs d'indices rapportées précédemment nous avons adopté R = 0,2 pour les composés amorphes quel que soit x et R = 0,25 pour $GeSe_2$ cristallin quelle que soit la polarisation. Il faut noter que, d'une façon générale, la valeur du coefficient de réflexion utilisée à quelques pour cents près n'est pas du tout critique pour le relevé de la limite d'absorption et n'affecte pas sa structure. Pour la plupart des échantillons, il existe une absorption résiduelle, due probablement à la diffusion de la lumière incidente par la surface, qui varie d'un échantillon à l'autre, mais en moyenne cette absorption résiduelle est indépendante de la longueur d'onde. Notre évaluation de α est toujours faite en retranchant cette absorption résiduelle

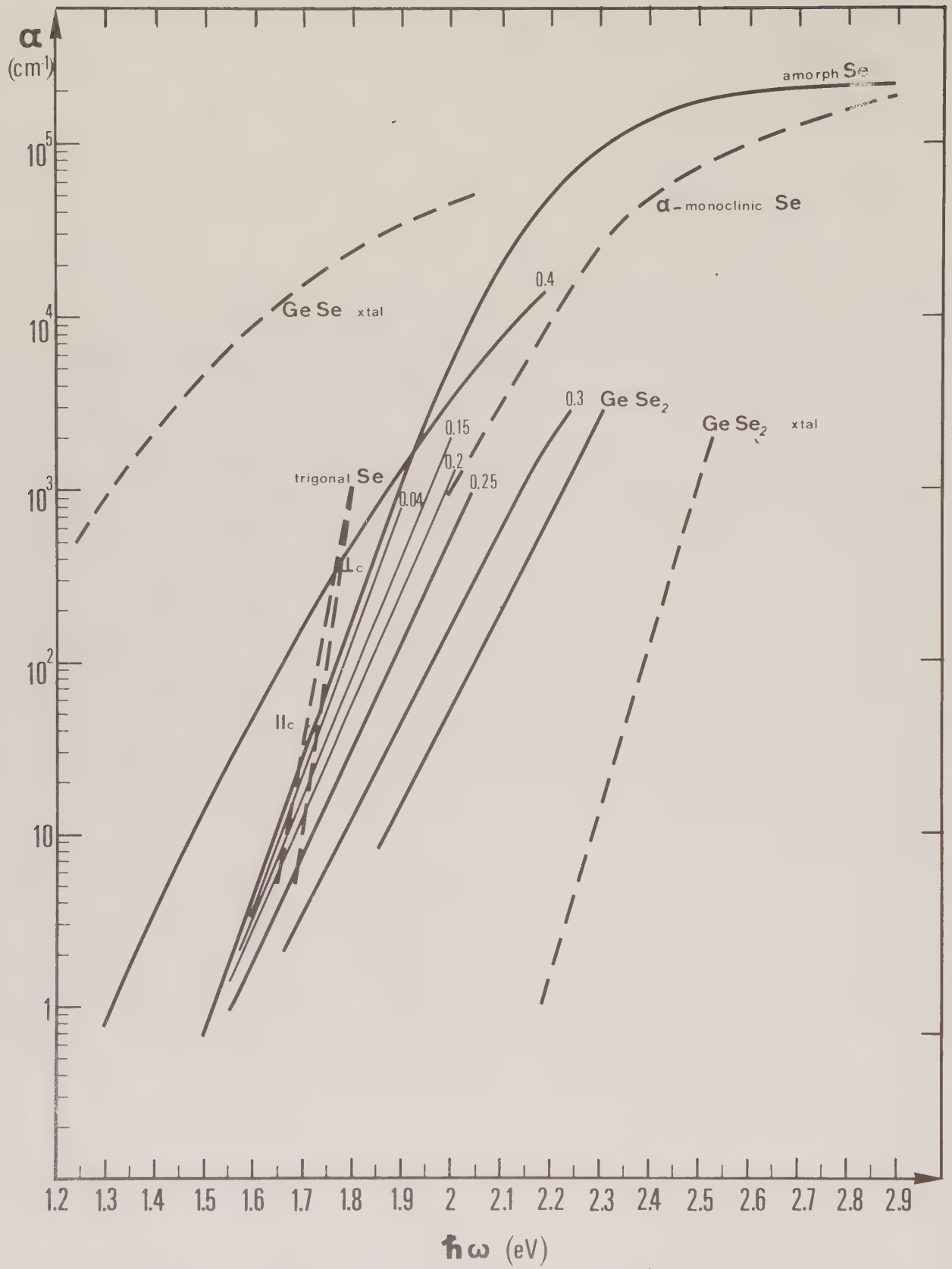


FIGURE 24 : Limites d'absorption optique des composés amorphes Ge_xSe_{1-x} ($0 \leqslant x \leqslant 0,4$) et de $GeSe_2$ monocristal sans polarisation à la température ambiante. Des échantillons d'épaisseurs différentes ont été utilisés (10 mm à 20 μ). Les résultats pour différents échantillons de même composition se recouvrent parfaitement. Les courbes de Se trigonal, monoclinique et GeSe monocristallin sont reproduites à partir des références [71, 72, 73].

quand cela est nécessaire. L'erreur relative maximum admise sur α (quelques pour cents) limite les variations significatives du produit αd à l'intervalle $0.3 < \alpha d < 5$. Ceci nous conduit à prendre pour une même composition plusieurs échantillons d'épaisseurs différentes afin de couvrir la plus large gamme possible sur la variation de α en fonction de l'énergie des photons incidents.

Pour les composés amorphes les échantillons sont des lames à faces parallèles avec des épaisseurs comprises entre 10 mm et quelques dizaines de microns. Comme nous l'avons déjà signalé les échantillons épais (jusqu'à environ 100 μ) sont obtenus par polissage mécanique, les échantillons très minces (quelques dizaines de μ) sont obtenus par attaque chimique.

Pour $GeSe_2$ cristallin les échantillons sont également des lames à faces parallèles avec des épaisseurs comprises entre 2.5 mm et 1,5 μ tous obtenus par clivage. Les échantillons très minces ($d < 10\mu$) tiennent par simple capillarité sur des lamelles en quartz.

B - Résultats expérimentaux -

L'allure générale des courbes d'absorption mesurées à la température ambiante avec les composés amorphes Ge_xSe_{1-x} ($0 \leqslant x \leqslant 0.4$) est représentée sur la figure 24 . Sur cette figure nous avons également représenté en pointillés les courbes d'absorption du sélénium trigonal, du sélénium monoclinique α et de GeSe cristallin extraites de la littérature [71,72,73], ainsi que nos résultats de mesures pour $GeSe_2$ cristallin en lumière non polarisée et sous une incidence perpendiculaire au plan de clivage. Lorsque la teneur en germanium croît à partir de $x = 0$ la limite d'absorption commence à se déplacer lentement vers les fortes énergies, ensuite le déplacement vers les fortes énergies devient beaucoup plus rapide. La limite d'absorption est enfin déplacée très rapidement vers les faibles énergies lorsqu'on dépasse la valeur $x = 1/3$.

TABLEAU 6 : PARAMETRES DES LOIS EXPONENTIELLES DECRIVANT LES LIMITES D'ABSORPTION DANS LES COMPOSES Ge_xSe_{1-x} $0 \leq x \leq 1/3$ A LA TEMPERATURE AMBIANTE

$$\alpha = \alpha_o \exp \frac{h\nu}{\Gamma} \quad cm^{-1}$$

Composition		α_o cm^{-1}	Γ meV
Se		$1,6\ 10^{-12}$	56 ± 2
$Ge_{0.04}\ Se_{0.96}$		$3,1\ 10^{-12}$	58 ± 2
$Ge_{0.10}\ Se_{0.90}$		$1,2\ 10^{-12}$	60 ± 2
$Ge_{0.15}\ Se_{0.85}$		$5,1\ 10^{-11}$	64 ± 2
$Ge_{0.20}\ Se_{0.80}$		$1,9\ 10^{-10}$	68 ± 2
$Ge_{0.25}\ Se_{0.75}$		$1,4\ 10^{-8}$	75 ± 3
$Ge_{0.30}\ Se_{0.70}$		$5,9\ 10^{-9}$	77 ± 3
$GeSe_2$ Amorphe		$6,0\ 10^{-10}$	78 ± 3
$GeSe_2$ Crist.	$\vec{E} // \vec{a}$	$2,9\ 10^{-21}$	46 ± 2
	$\vec{E} // \vec{c}$	$1,3\ 10^{-18}$	53 ± 2
	$\vec{E} // \vec{b}$	$1,6\ 10^{-14}$	67 ± 4

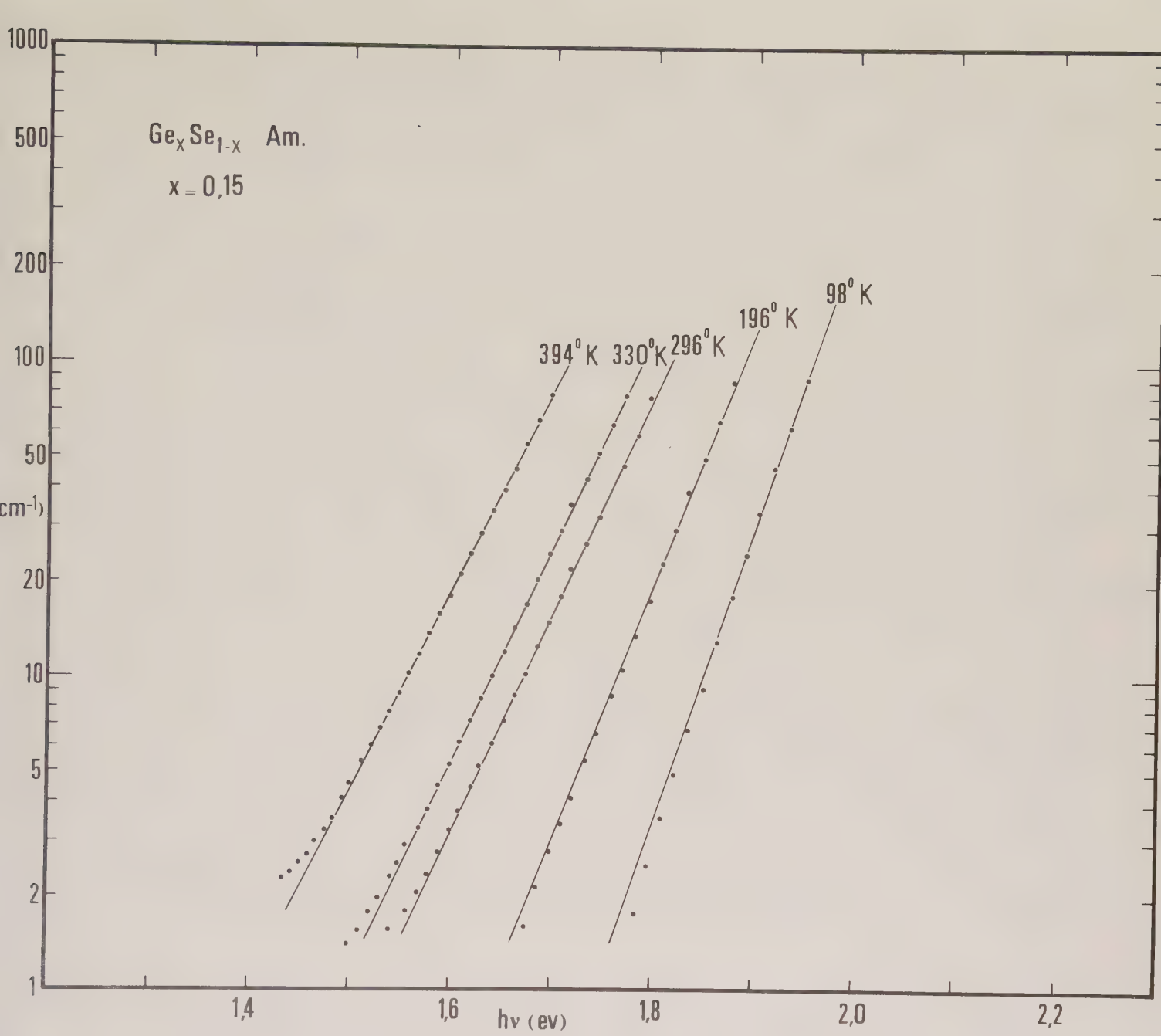


FIGURE 25 : Limites d'absorption optique en fonction de la température de Ge_xSe_{1-x} (x = 0,15) amorphe. L'épaisseur de l'échantillon utilisé est de l'ordre de 1 mm. La variation du coefficient d'absorption α en fonction de $h\nu$ est d'autant plus rapide que la température est basse.

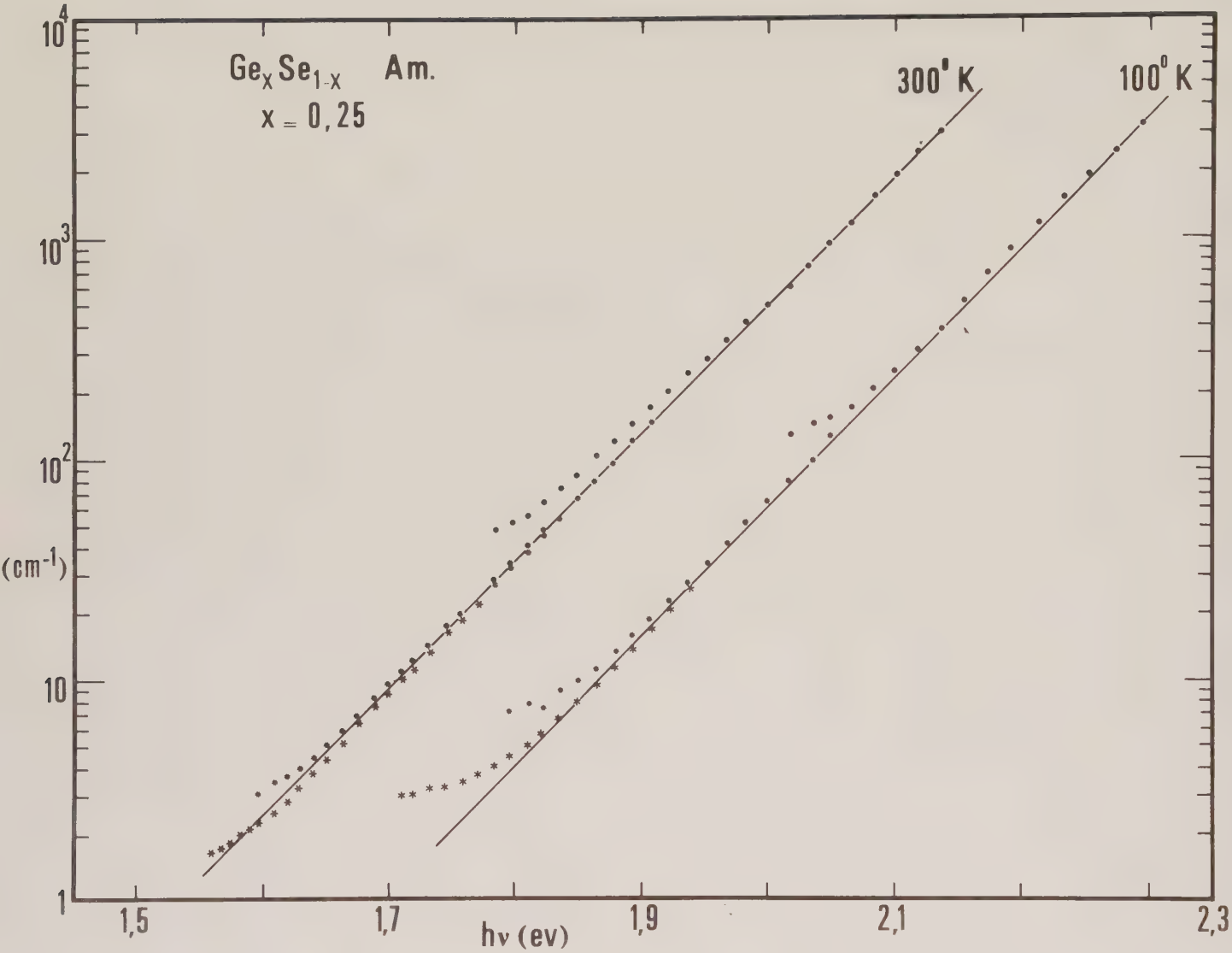


FIGURE 26 : Limites d'absorption optique de Ge_xSe_{1-x} (x = 0,25) amorphe à deux températures pour plusieurs échantillons d'épaisseur différente. La limite d'absorption se déplace parallèlement à elle-même quand on abaisse la température.

Dans la gamme des valeurs des coefficients d'absorption mesurés ($1\ cm^{-1} \leqslant \alpha < 5\ 10^3\ cm^{-1}$) la variation spectrale de α suit pour toutes les compositions une loi exponentielle de la forme :

$$\alpha = \alpha_0 \exp \frac{h\nu}{\Gamma} \quad cm^{-1} \qquad (18)$$

$h\nu$ étant l'énergie des photons incidents

Les valeurs expérimentales de α_0 et de Γ en fonction de x pour T = 300°K sont données dans le tableau 6. Γ croît en fonction de x, il en est de même pour α_0 mais la précision relative sur l'évaluation de ce dernier paramètre est très mauvaise ($\Delta\alpha_0/\alpha_0 \simeq 50\ \%$). Nos résultats dans le sélénium amorphe sont en accord avec ceux de HARTKE et REGENSBURGER [74] qui trouvent $\alpha = 7.35\ 10^{-12} \exp (h\nu / 0.058)$ (cm^{-1}) .

Nous avons représenté sur la figure 25 la variation de la limite d'absorption en fonction de la température obtenue avec un échantillon du composé amorphe $Ge_{0.15}\ S_{0.85}$ ayant une épaisseur de l'ordre de 1 mm. La variation de α en fonction de $h\nu$ est toujours de la forme exponentielle quelle que soit la température et cette variation est d'autant plus rapide que la température est basse ($\Gamma \simeq 73$ meV à 400°K et $\Gamma \simeq 46$ meV à 100°K).

Pour $Ge_{0.25}\ Se_{0.75}$ nous avons fait la mesure de la limite d'absorption à deux températures (300°K et 100°K) avec plusieurs échantillons d'épaisseur différentes [Fig 26] . Contrairement à ce qui se passe pour $Ge_{0.15}\ Se_{0.85}$ le paramètre Γ est très peu sensible à la température (Γ moyen $\simeq$ 79 meV).

La figure 27 représente les courbes d'absorption obtenues avec plusieurs échantillons d'épaisseurs différentes et à deux températures (300°K et 100°K) dans $GeSe_2$ amorphe ($1\ mm \leqslant d \leqslant 30\mu$) en lumière non polarisée, et dans $GeSe_2$ cristallin ($1\ mm \leqslant d \leqslant 1.5\mu$) en lumière

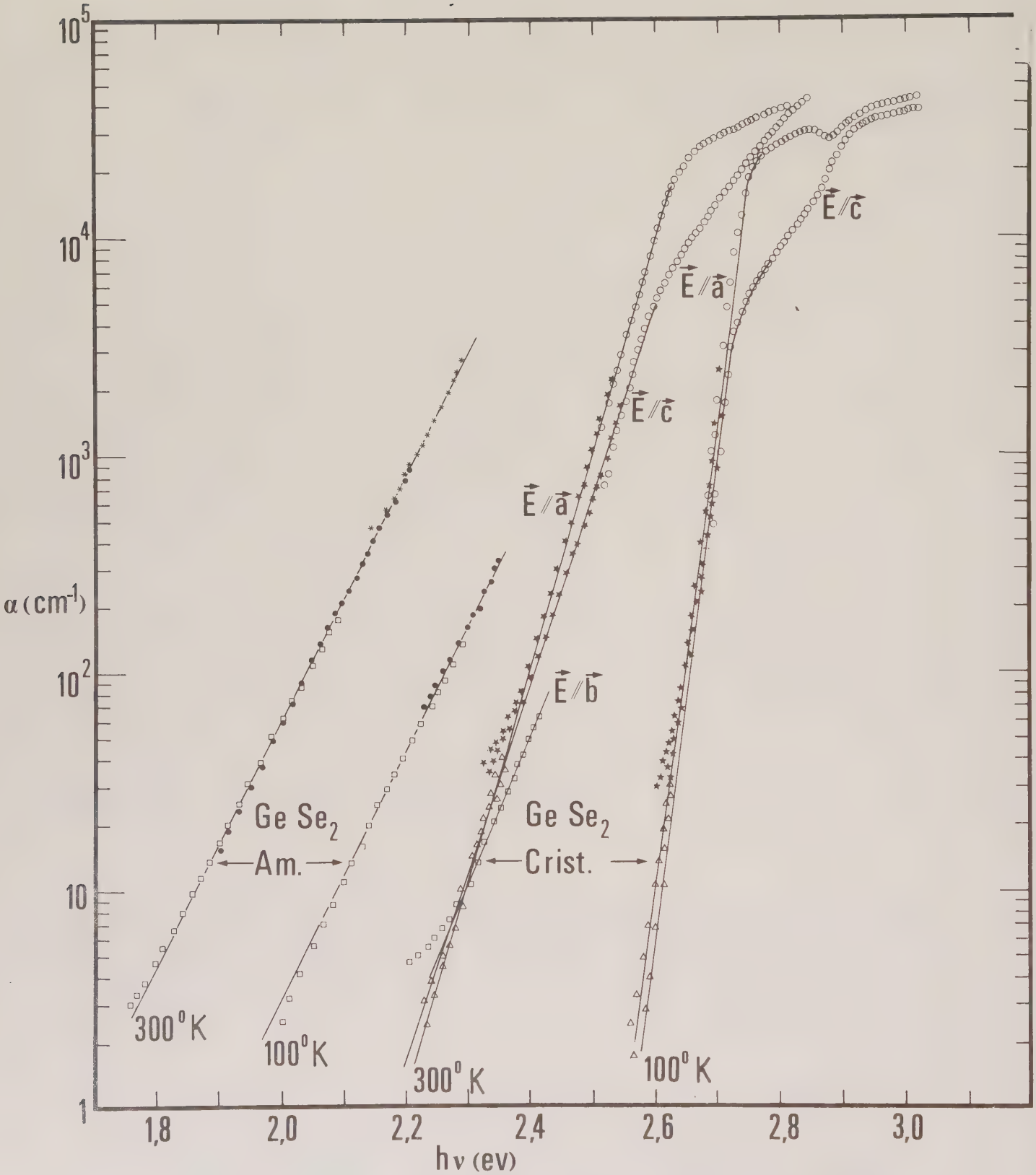


FIGURE 27 : Limites d'absorption optique à deux températures de $GeSe_2$ amorphe sans polarisation et de $GeSe_2$ monocristallin (avec des polarisations parallèles respectivement aux trois axes cristallins). Les différents points représentent les résultats obtenus pour des échantillons d'épaisseurs différentes (2 mm à 1,5 μ). Il apparaît une différence très nette (décalage en énergie et variation en température) entre les deux phases de même composition.

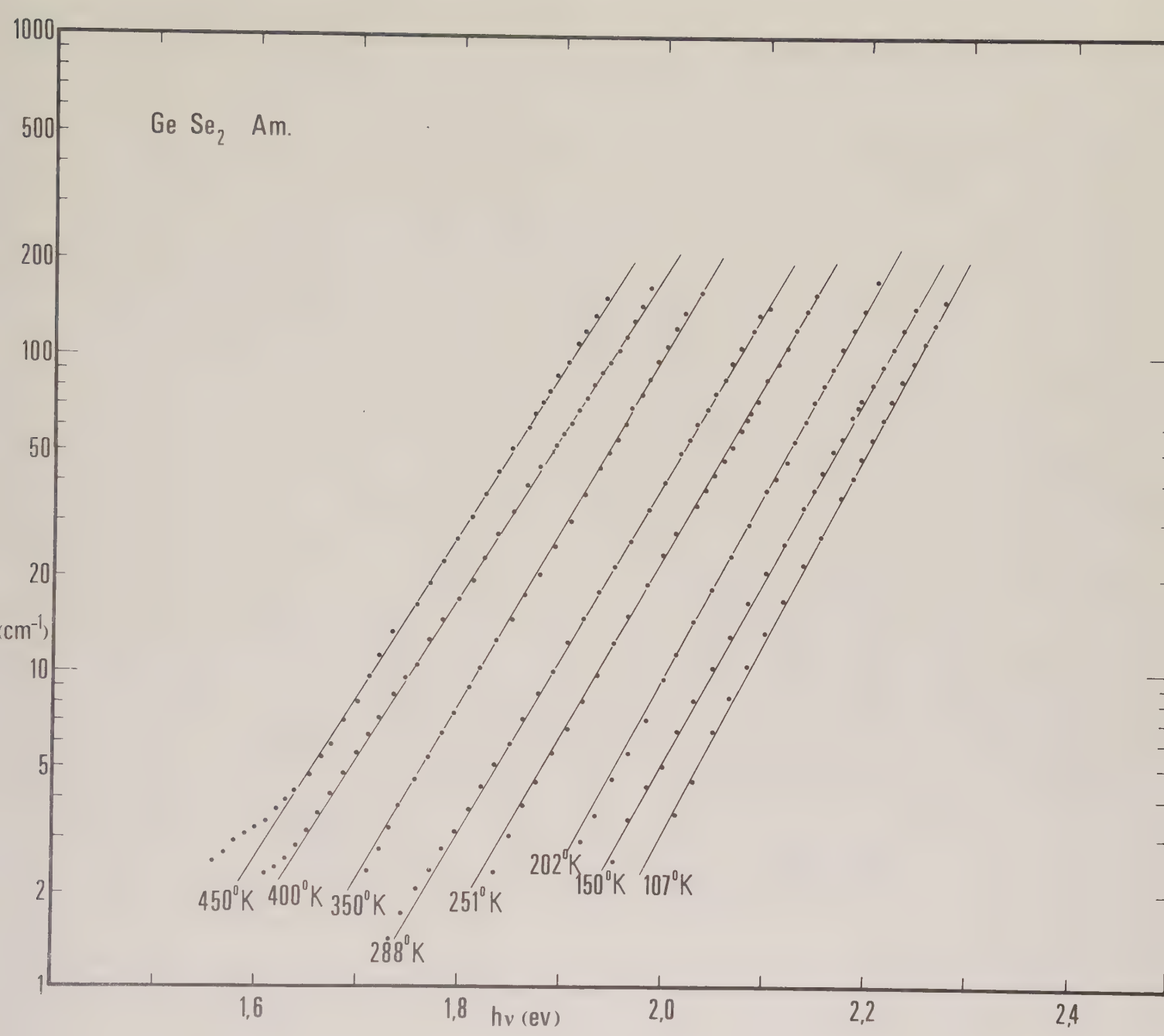


FIGURE 28 : Limites d'absorption optique en fonction de la température de $GeSe_2$ amorphe. L'épaisseur de l'échantillon utilisé est de 465 μ. La limite d'absorption se déplace vers les fortes énergies parallèlement à elle-même quand la température décroît.

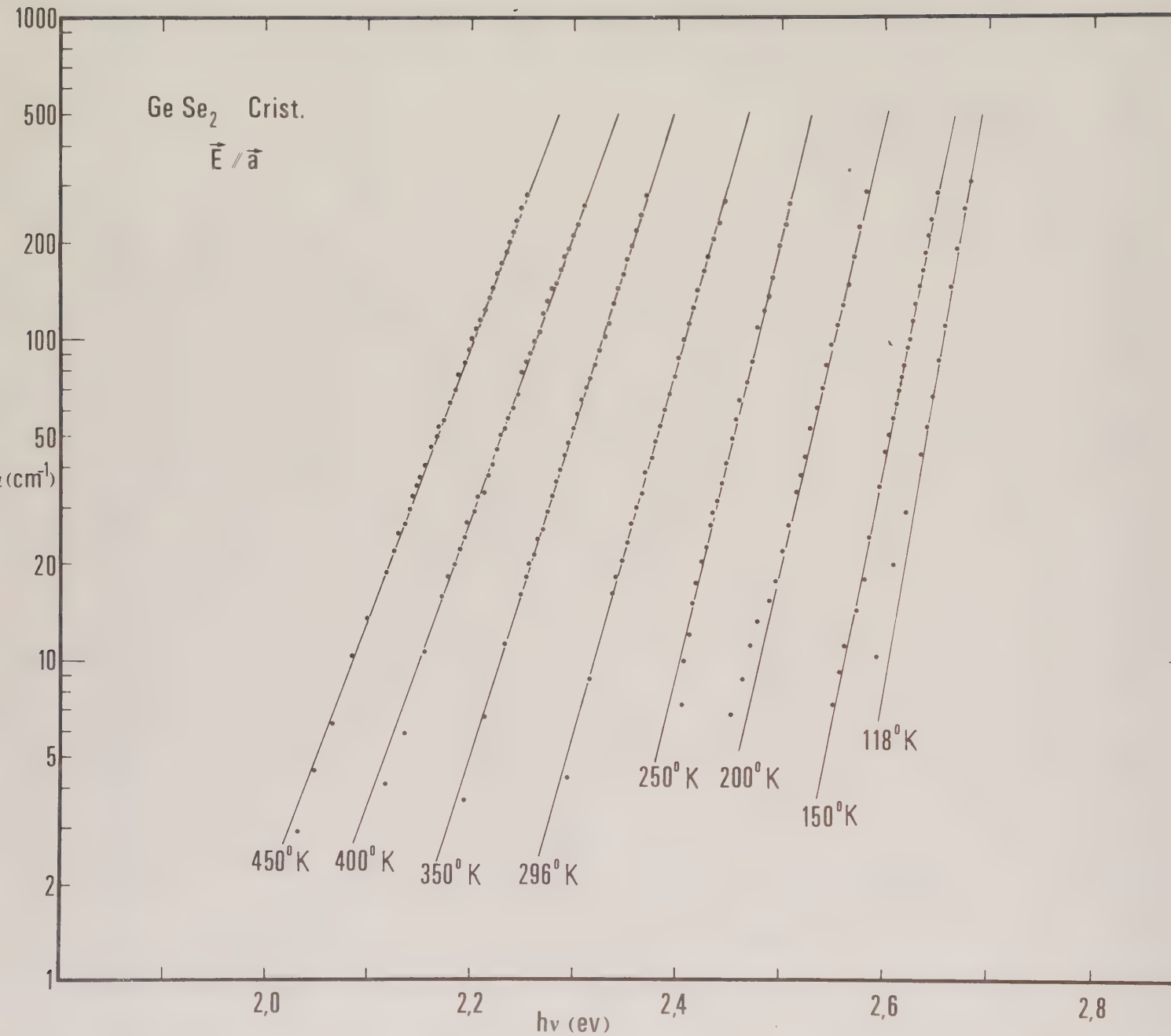


FIGURE 29 : Limites d'absorption optique en fonction de la température de $GeSe_2$ monocristallin ($\vec{E}//\vec{a}$). La variation du coefficient d'absorption α en fonction de $h\nu$ est d'autant plus rapide que la température est basse.

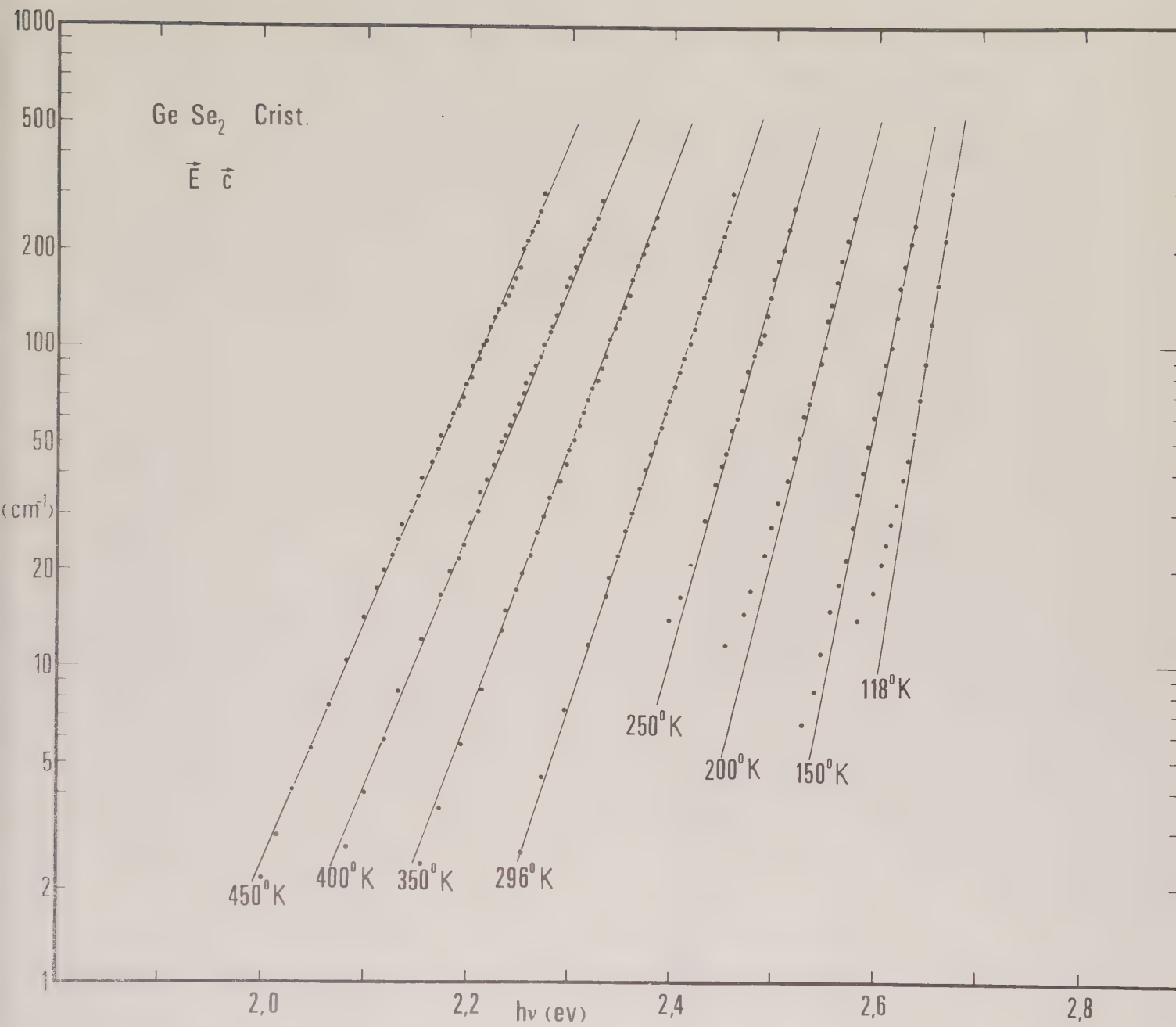


FIGURE 30 : Limites d'absorption optique en fonction de la température de $GeSe_2$ monocristallin ($\vec{E}//\vec{c}$). La variation du coefficient d'absorption α en fonction de $h\nu$ est d'autant plus rapide que la température est basse.

polarisée suivant chacun des axes cristallins. Il apparaît une différence très nette (décalage en énergie et dépendance spectrale) entre $GeSe_2$ cristallin et $GeSe_2$ amorphe. Cette différenciation est encore plus marquée dans l'évolution en fonction de la température de la dépendance spectrale de la limite d'absorption de ces deux matériaux. Les figures 28,29,30 donnent les limites d'absorption à plusieurs températures entre 450°K et 100°K pour un échantillon de $GeSe_2$ amorphe (d = 465 µ) sans polarisation et pour un échantillon de $GeSe_2$ cristallin (d = 295µ) suivant les deux polarisations parallèles aux deux axes cristallins ($\vec{a}$ et $\vec{c}$) contenu dans le plan de clivage. Dans $GeSe_2$ amorphe la limite d'absorption se déplace parallèlement à elle même vers les fortes énergies quand la température décroît [Fig 28] comme dans $Ge_{0.25}\ Se_{0.75}$. Dans $GeSe_2$ cristallin quelle que soit la polarisation [Fig 29,30] la limite d'absorption se déplace également vers les fortes énergies quand la température décroît mais la variation de α en fonction de $h\nu$ est d'autant plus rapide que la température est basse.

Le fait, d'avoir pu travailler avec des échantillons très minces (d ≃ 1.5µ) de $GeSe_2$ cristallin, nous a permis d'atteindre des valeurs assez élevées (10^4 cm^{-1} à 10^5 cm^{-1}) du coefficient d'absorption pour une incidence perpendiculaire au plan de clivage [Fig 27] . A énergie de photon croissante, le comportement exponentiel de $\alpha(h\nu)$ s'estompe progressivement. Pour $\alpha > 5\ 10^3\ cm^{-1}$ [Fig 27] il apparait un coude avec une structure qui dépend fortement de la polarisation et de la température.

C - Analyse des résultats -

Nous distinguons ici quatre parties. Dans la première partie nous analysons la variation de la limite d'absorption en fonction de x dans les composés $Ge_x Se_{1-x}$. Dans la deuxième partie la dépendance en fonction de la température des limites d'absorption dans ces composés ainsi que dans $GeSe_2$ cristallin est discutée dans le cadre des modèles existants (Queue d'Urbach). Dans la troisième partie, nous déterminons, à partir des forts coefficients d'absorption, la nature (directe ou indirecte) de la bande interdite dans $GeSe_2$ cristallin. Enfin dans la dernière partie nous résumons les résultats obtenus dans $GeSe_2$ cristallin et $GeSe_2$ amorphe afin de dégager les différences et les analogies entre ces deux phases du même matériau.

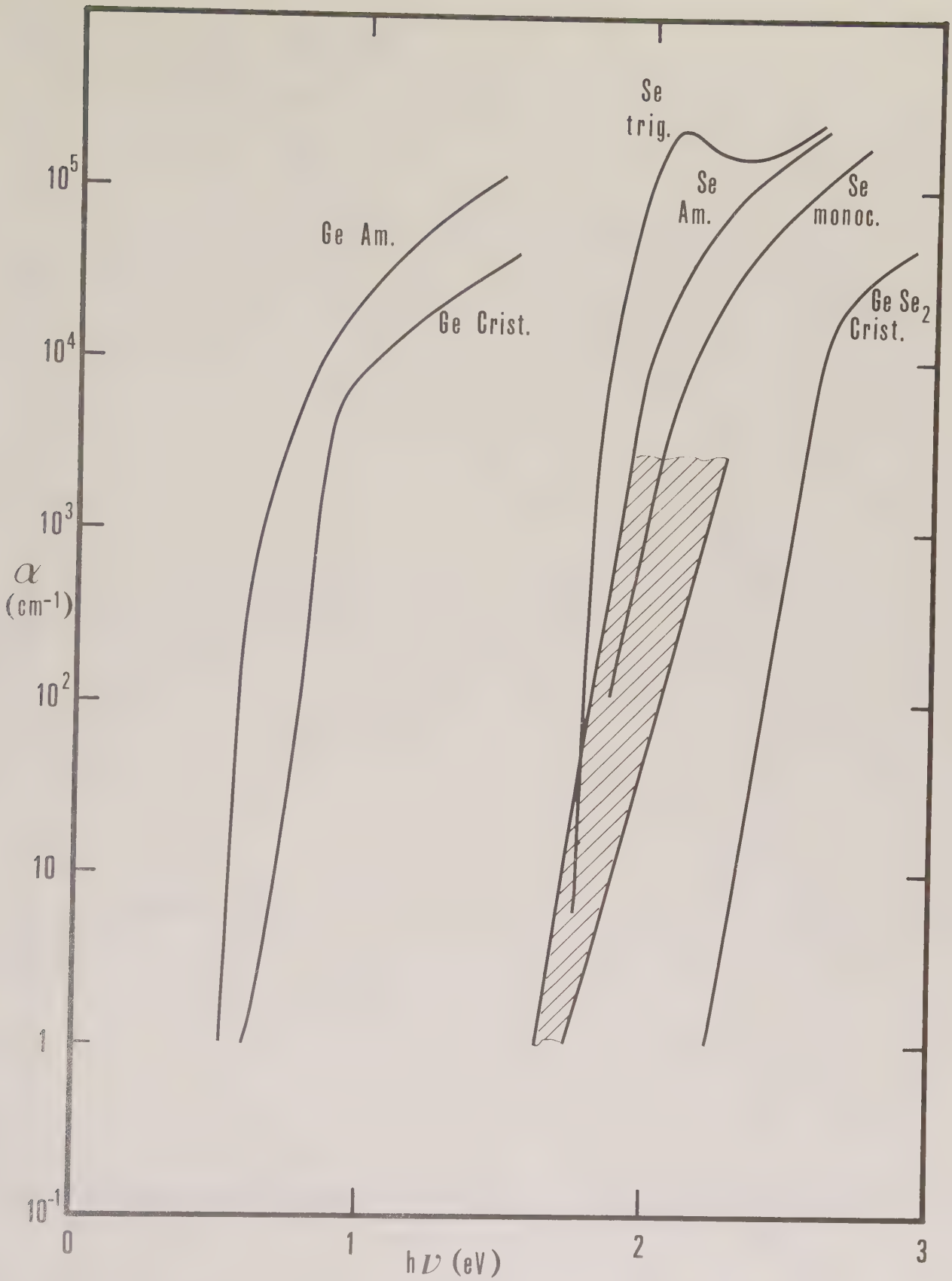


FIGURE 31 : Limites d'absorption optique de Ge Réf |42|, Se Réf |76| et $GeSe_2$ (amorphes et cristallins). Les composés amorphes Ge_xSe_{1-x} ($0 \leqslant x \leqslant 1/3$) présentent une absorption (zone hachurée) comprise entre celles de Se et de $GeSe_2$.

1 Seuil fondamental optique dans les composés amorphes Ge_xSe_{1-x} : Structure locale.

La figure 31 représente les limites d'absorption optique à la température ambiante de Ge [75], Se [76] et $GeSe_2$ dans leurs phases amorphes et cristallines. D'après les positions relatives en énergie de ces limites d'absorption, la présence dans un composé Ge_xSe_{1-x} de liaisons Ge-Ge (agglomérats de germanium type germanium amorphe) apparaît comme étant l'élément structurale déterminant pour l'absorption optique dans la gamme spectrale étudiée : pour $h\nu = 1$ eV, le coefficient d'absorption α dans Ge est de l'ordre de 10^4 cm^{-1} alors que dans Se et $GeSe_2$ α est pratiquement nul (non mesurable). Les composés amorphes Ge_xSe_{1-x} pour $0 \leqslant x \leqslant 1/3$ (on se limitera au cours de cette discussion à cette gamme de composition), présentent tous à énergie de photon égale une absorption optique comprise entre celle du sélénium amorphe et celle de $GeSe_2$ cristallin. Ce résultat montre que les composés Ge_xSe_{1-x} ne sont pas constitués d'agglomérats de germanium d'une part et de sélénium d'autre part. Les atomes de germanium se diluent au maximum dans le sélénium pour former un réseau avec des configurations qui s'apparentent à celles existant dans les composés extrêmes Se et $GeSe_2$. Ceci est un accord avec toutes les caractérisations (chapitre I) et toutes les études de structures (chapitre II) faites sur ces composés. Les propriétés optiques d'un tel réseau ne sont pas faciles à prévoir par des considérations théoriques. Aussi nous allons tenter de dégager, par une analyse qualitative, la relation entre les limites d'absorption et les configurations locales d'atomes dans ces composés.

Dans tout semiconducteur l'étude de la limite d'absorption permet de déterminer un seuil fondamental optique E_o . E_o correspond à la largeur de la bande interdite E_g (Gap) entre le minimum le plus bas en énergie de la bande de conduction et le maximum le plus haut en énergie de la bande de valence dans un modèle d'excitation à un électron [58] . Sans entrer dans le détail des mécanismes d'absorption

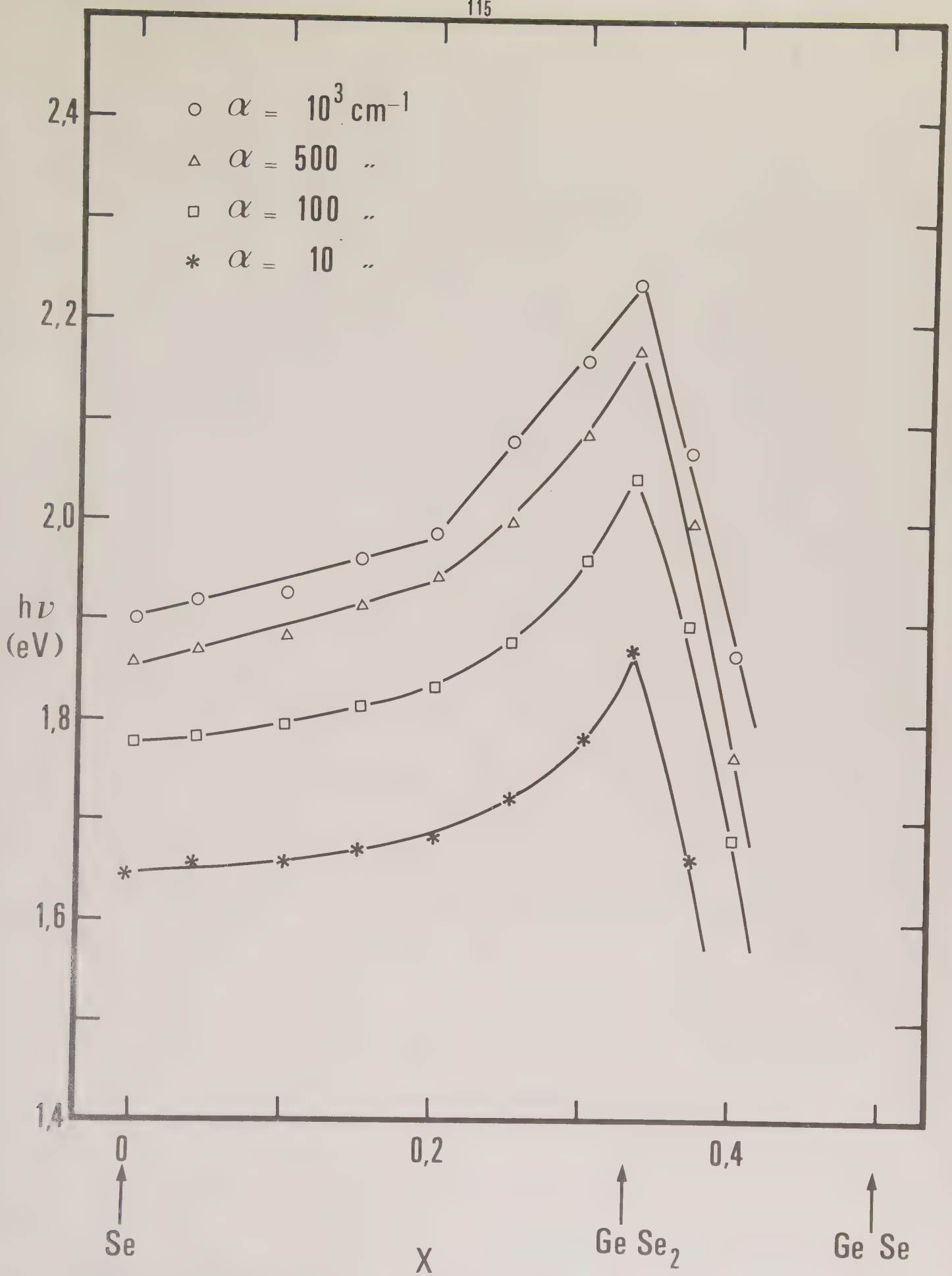


FIGURE 32 : Variation du seuil fondamental optique en fonction de la composition pour les composés amorphes Ge_xSe_{1-x} ($0 \leqslant x \leqslant 0,4$). A partir de ces courbes on montre l'existence d'une corrélation entre le comportement de la limite d'absorption en fonction de x et l'ordre local dans ces composés.

optique responsables de la dépendance spectrale d'une limite d'absorption, ce que nous verrons plus loin, on peut, comme cela est suggéré par de nombreux auteurs [63], adopter une valeur arbitraire du coefficient d'absorption pour définir E_o. Généralement on prend α dans la gamme $10^2\ cm^{-1} \leq \alpha \leq 10^4\ cm^{-1}$. On considère que ces valeurs de α caractérisent le début des transitions bande à bande en dehors de tout processus d'absorption dû à des états localisés dans la bande interdite (impuretés, défauts). Nous avons porté sur la figure 32 les courbes d'absorption en fonction de la composition pour quatre valeurs de α ($10^3\ cm^{-1}$, $5\ 10^2\ cm^{-1}$, $10^2\ cm^{-1}$ et $10\ cm^{-1}$). Pour $0 \leq x \leq 1/3$ toutes ces courbes indiquent une cassure à $x = 0.20$. On voit apparaître ainsi une corrélation entre la variation de α avec x et celle de l'indice de réfraction n ou du spectre Raman avec ce même paramètre ; or les dépendances en x du spectre Raman puis celle de n ont pu être interprétées par référence aux types de liaisons possibles dans cette gamme de composition. Ces résultats suggèrent donc que dans tout calcul théorique des niveaux énergétiques permis pour les électrons de valence et de conduction dans les composés Ge_xSe_{1-x} ($0 \leq x \leq 1/3$) il faut faire intervenir au moins les premiers voisins de chaque atome. En effet si on ne considère comme WHITE [79] que la liaison chimique entre Se et $GeSe_2$; on ne peut identifier que deux types de liaisons : Se-Se (type sélénium) et Ge-Se (type $GeSe_2$ coordinance 4-2). Ceci ne fait pas apparaître de composé intermédiaire particulier. Par contre, si on prend en compte les premiers voisins, on a (dans la mesure ou on suppose toujours une dilution parfaite des atomes de germanium dans le sélénium avec respectivement une coordinance 4 et 2) pour $0 \leq x \leq 0.20$ deux types de sites sélénium : Se-Se-Se (Se pur) et Ge-Se-Se ($GeSe_4$); et pour $0.20 \leq x \leq 1/3$ également deux types de sites sélénium : Ge-Se-Se ($GeSe_4$) et Ge-Se-Ge ($GeSe_2$). Dans un tel réseau on a effectivement disparition à partir de $x = 0.20$ de sites sélénium dans un environnement purement sélénium.

Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus dans d'autres séries de composés semiconducteurs. Les résultats les plus précis et les mieux compris existant dans la littérature concernent des alliages de semiconducteurs cristallins. Une variation linéaire du seuil fondamental en fonction de la composition indique que les structures de bandes des cristaux constituant l'alliage peuvent présenter des analogies [77] . Si les structures de bandes des composés extrêmes de la série ne présentent aucune parenté , un changement abrupt se produit sur la courbe $E_0(x)$ à une composition intermédiaire [78] . Dans le premier cas,la structure cristalline des composés extrêmes de la série est identique, l'évolution de E_0 en fonction de la composition est due à une variation des distances interatomiques. Dans le second la structure cristalline des composés extrêmes n'est pas identique et la variation de composition conduit à une distorsion de l'environnement local.

Il n'existe pas d'investigations semblables dans les alliages amorphes. Cependant de nombreux auteurs [69] ont trouvé des corrélations entre E_0 et la température de fusion ou la temperature de ramollissement Tg dans de nombreux composés. Ces corrélations sont interprétées par la coordinance moyenne des atomes. Cette approche est intéressante mais n'a pas de fondement théorique.

Dans les composés Ge_xSe_{1-x} ($0 \leq x \leq 1/3$) nous avons vu aux chapitres précédents que d'une part la coordinence des atomes (4-2) ainsi que la distance interatomique moyenne (2.3. Å à 2.4 Å) sont pratiquement indépendant de x , d'autre part la densité varie très peu avec x ($\simeq 2\%$). Par ailleurs [15,17] la température de ramollissement (Tg) varie de façon monotone avec x dans cette gamme de composition. Il est clair donc que la variation de α avec x est essentiellement reliée à la configuration locale des atomes dans ces composés.

Pour $x > 1/3$ les résultats expérimentaux sont trop partiels pour permettre une démarche analogue à la précédente. On peut toutefois attribuer la décroissance rapide de E_0 au delà de $x = 1/3$ [Fig 32] soit à la possibilité de coordination des atomes de germanium entre eux soit à l'apparition d'une structure locale du type GeSe cristallin avec changement de coordinance des atomes de germanium et de sélénium [42].

2 - Comportement exponentiel de la limite d'absorption : Loi d'Urbach

Quelle que soit la température, nous avons observé dans tous les composés étudiés, amorphes et cristallins, dans la gamme $10\ cm^{-1} \leq \alpha \leq 5\ 10^{3}\ cm^{-1}$, une dépendance spectrale exponentielle de la limite d'absorption représentée par la relation (18).

Le paramètre Γ dans cette relation dépend d'une part de la composition et d'autre part de la température. Au fur et à mesure que la teneur en germanium augmente, Γ augmente [Tableau 6]. Γ n'est pas le même pour $GeSe_2$ cristallin et $GeSe_2$ amorphe. La variation de Γ en fonction de la température dépend du composé considéré.

Un tel comportement de la limite d'absorption a été observé dans de nombreux matériaux [80] aussi bien amorphes que cristallins. (Γ est toujours de l'ordre de 20 meV à 100 meV à la température ambiante [81]). Malgré l'uniformité et la convergence dans les caractéristiques principales de cette propriété physique quel que soit le matériau, on peut considérer que jusqu'à présent il n'existe pas de théorie complète et unique permettant d'en donner une interpretation satisfaisante [80] .

TOYOZAWA [82] suggère qu'une limite d'absorption exponentielle provient d'un élargissement par la température d'un pic d'absorption excitonique (exciton piégé par les vibrations du réseau). Mais ce modèle ne rend pas compte du cas où Γ est indépendant de la température.

REDFIELD [83] propose un modèle où l'élargissement du seuil fondamental optique est produit par un champ électrique local dû à la présence d'impuretés (Effet Franz-Keldysh [84]). Γ dépend de la concentration en impuretés et varie faiblement avec la température. Mais dans ce cas Γ n'a pas une dépendance rigoureusement exponentielle.

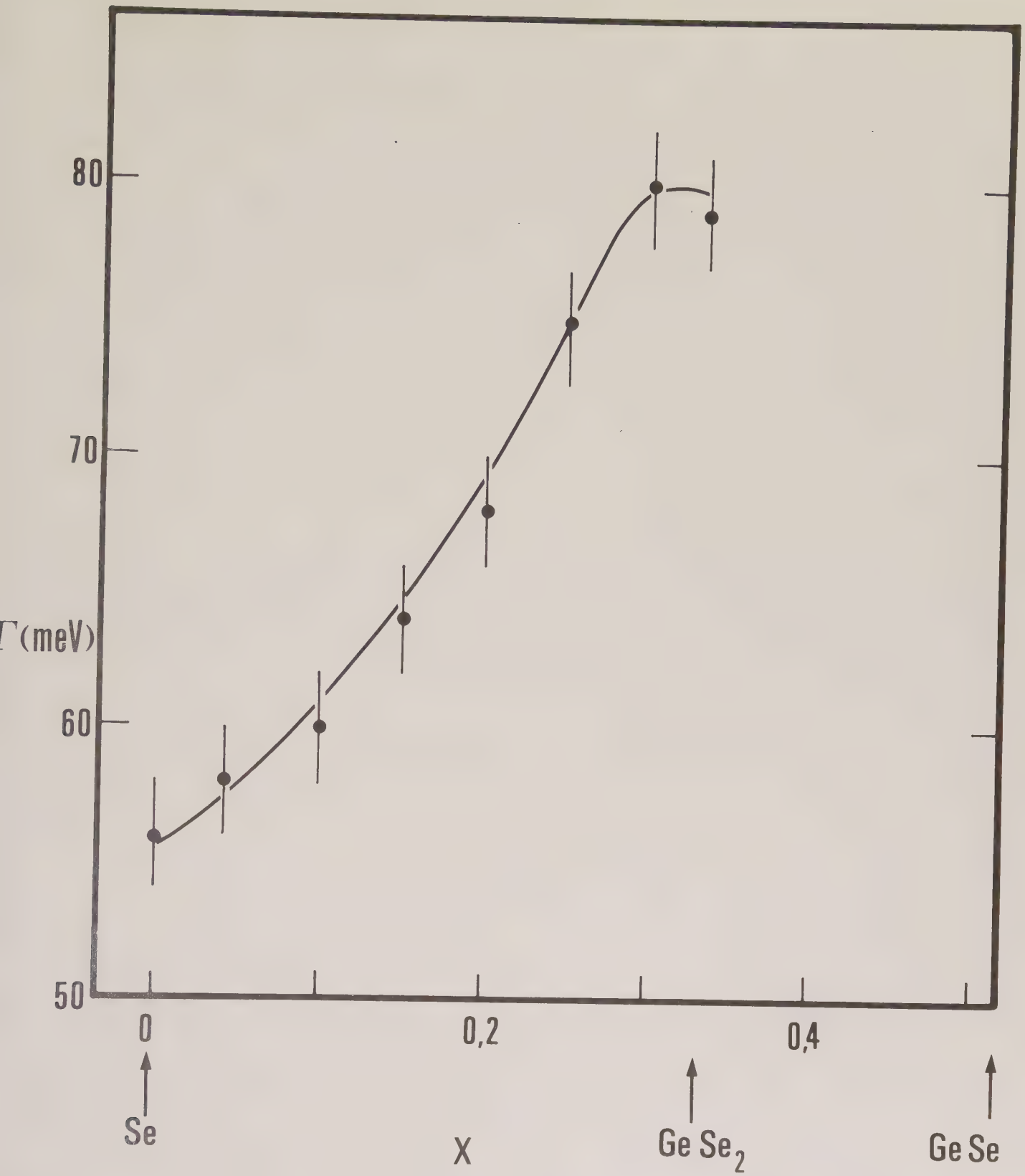


FIGURE 33 : Variation du paramètre Γ (inverse de la pente de la limite d'absorption : relation 18 dans le texte) en fonction de la composition des composés amorphes Ge_xSe_{1-x} ($0 \leqslant x \leqslant 1/3$).

DOW et REDFIELD [85] montrent, dans un calcul théorique faisant intervenir une interaction électron-trou (exciton au sens large) que l'élargissement par un champ électrique uniforme donne de façon rigoureuse une limite d'absorption exponentielle (ionisation d'un exciton par un champ électrique). Ces deux auteurs ont par la suite [86] étendu leur modèle théorique au cas de champs électriques internes non uniformes, répartis de façon aléatoire dans tout le solide. Ces champs électriques internes peuvent être dus soit à des phonons, soit à des défauts de structure, soit enfin à des impuretés. La dépendance de Γ en fonction de la température est liée à la nature physique de ces champs.

Ce serait un travail trop long de faire une revue complète de tous les résultats expérimentaux dans le cadre des théories proposées [87] Néanmoins on peut retenir en règle générale qu'en présence d'impuretés ou de défauts (queues de densité d'états dues à des fluctuations de potentiel) Γ est pratiquement indépendant de la température, alors qu'en présence d'un couplage avec des phonons Γ varie avec la température.

Dans les composés amorphes Ge_xSe_{1-x} ($0 \leqslant x \leqslant 1/3$), à la température ambiante, le paramètre Γ augmente de façon monotone en fonction de x [Fig 33] et atteint un maximum pour $GeSe_2$ amorphe. Un tel comportement traduit probablement un degré de désordre local variable suivant la composition. L'origine de ce désordre est à relier au mode de préparation, et au propriétés mécaniques de ces matériaux. D'une part, pour des teneurs en germanium supérieures à $x = 0.20$ on doit effectuer lors de la préparation une trempe rapide du mélange liquide afin d'éviter la cristallisation. La vitesse de trempe nécessaire passe par un maximum pour la composition $GeSe_2$. Les contraintes internes dues à cette trempe augmentent donc avec x (chapitre I). D'autre part, la microdureté ainsi que la température de ramollissement (Tg) [17] croissent en fonction de x . Ce durcissement des composés au fur et à mesure que la teneur en germanium augmente, correspond probablement au passage d'une structure moléculaire composée de chaînes et d'anneaux (sélénium pur) à une structure faite de motifs tétraédriques (Chapitre II)

possèdant des liaisons dans les trois dimensions. Cette progression d'un réseau unidimensionnel vers un réseau tridimensionnel crée certainement des tensions internes locales supplémentaires (d'autant plus que $GeSe_2$ cristallin est un composé lamellaire). Il faut noter enfin que des fluctuations locales de potentiel peuvent également résulter de la différence d'électronégativité entre le sélénium et le germanium. Quand la teneur en germanium croît le nombre de liaisons à caractère partiellement ionique augmente. Il semble difficile pour l'instant de donner une description quantitative de ces effets en termes de champs électriques internes. Il faut souligner toutefois que les fluctuations de pentes ne masquent pas l'effet de translation des limites d'absorption en fonction de x, qui reste l'effet principal.

La variation en fonction de la température de la limite d'absorption dans $Ge_{0.15}Se_{0.85}$, $Ge_{0.25}Se_{0.75}$ et $GeSe_2$ amorphes ne correspond pas à celle observée dans le sélénium amorphe [88] , alors que dans $GeSe_2$ cristallin, les résultats s'apparentent beaucoup avec ceux obtenus pour le sélénium trigonal [89] . Pour faire apparaître la dépendance de α en fonction de la température on écrit généralement [80] la relation (18) sous la forme :

$$\alpha = \alpha_0 \exp \sigma \frac{h\nu - E_0}{kT} \quad cm^{-1} \qquad (19)$$

E_0 est une constante qui correspond au seuil fondamental optique (point de convergence des courbes d'isoabsorption en fonction de la température) . σ dépend de la température. Cependant pour T supérieur à une température critique ($100°K \leqslant T_c \leqslant 200°K$ [63]) σ est pratiquement une constante comprise entre 0.5 et 0.8 suivant le matériau considéré (dans de rares cas σ est supérieure à l'unité [90]). La loi donnant σ en fonction de la température est de la forme :

$$\sigma = \sigma_0 \frac{2kT}{E_p} \tanh \frac{E_0}{2kT} \qquad (20)$$

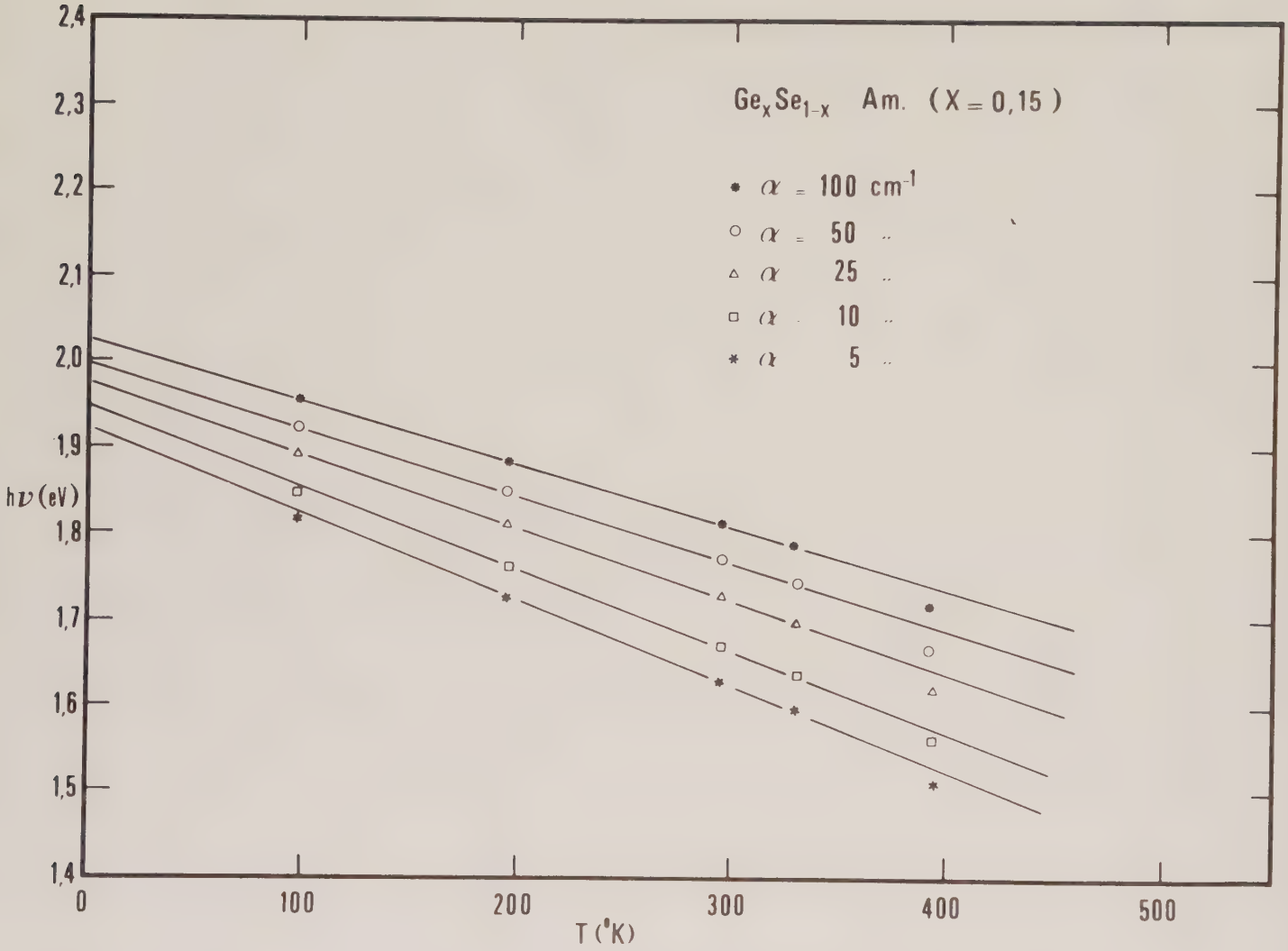


FIGURE 34 : Courbes d'isoabsorption de Ge_xSe_{1-x} (x = 0,15) amorphe en fonction de la température (fig. 25). Ces courbes ont des pentes qui varient suivant le coefficient d'absorption considéré, mais elles ne convergent pas vers une même énergie à 0°K.

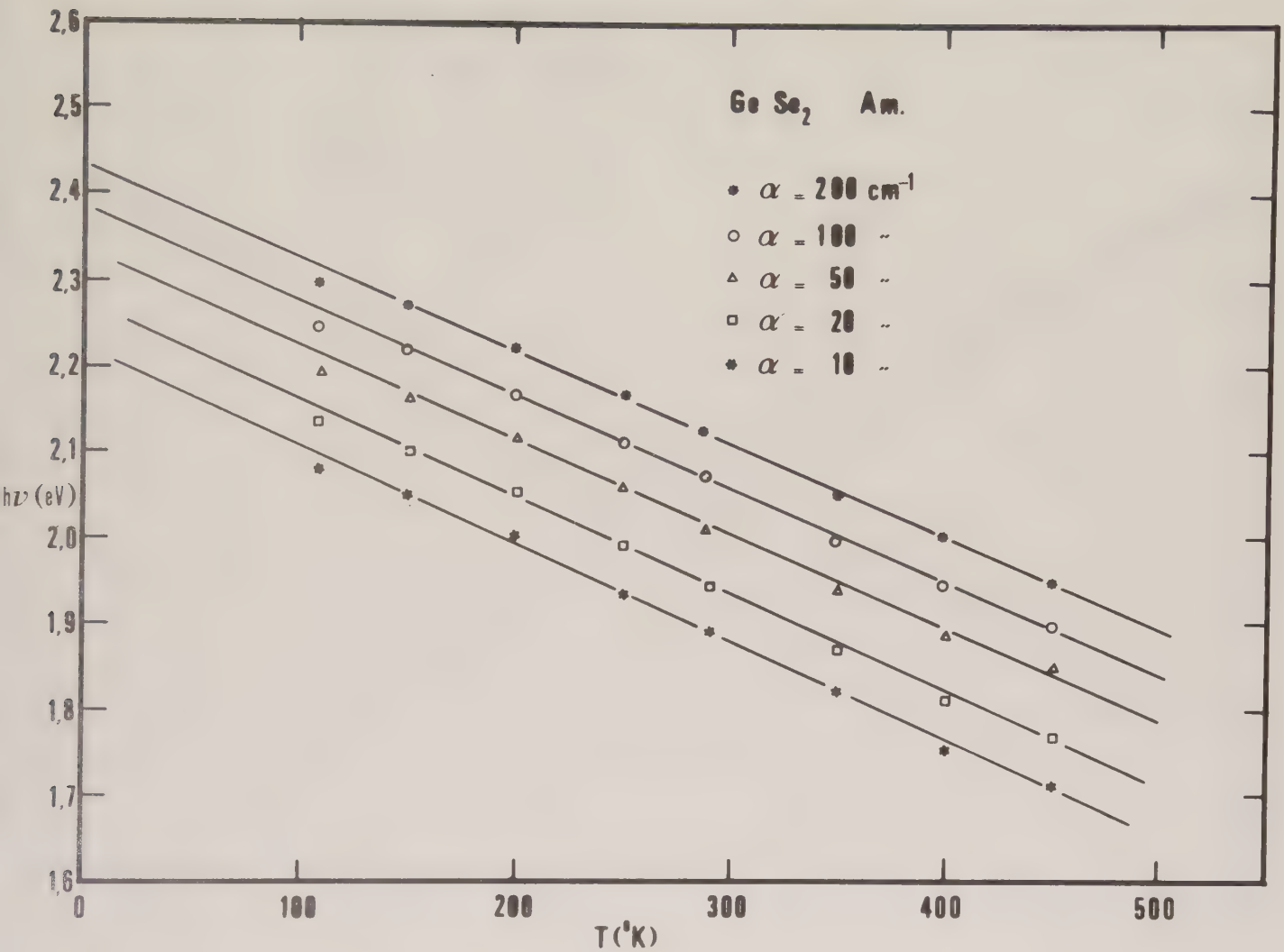


FIGURE 35 : Courbes d'isoabsorption de $GeSe_2$ amorphe en fonction de la température (fig. 28). Ces courbes sont pratiquement parallèles avec une pente moyenne de -10,8 eV/°K.

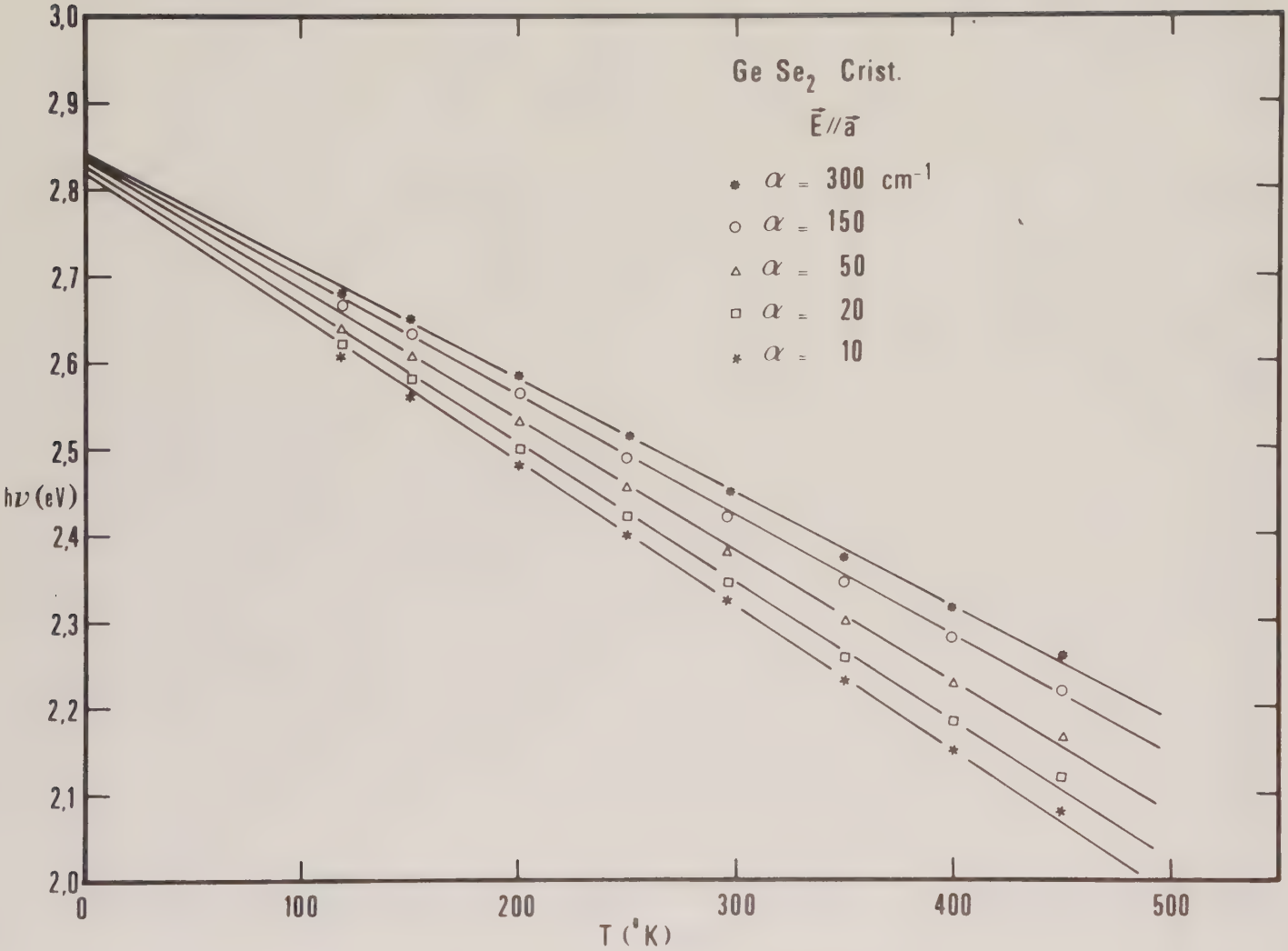


FIGURE 36 : Courbes d'isoabsorption de $GeSe_2$ monocristallin ($\vec{E}//\vec{a}$) en fonction de la température (fig. 29). Ces courbes sont pratiquement concourantes à 0°K au point $E_o \simeq (2,82 \pm 0,03)$ eV.

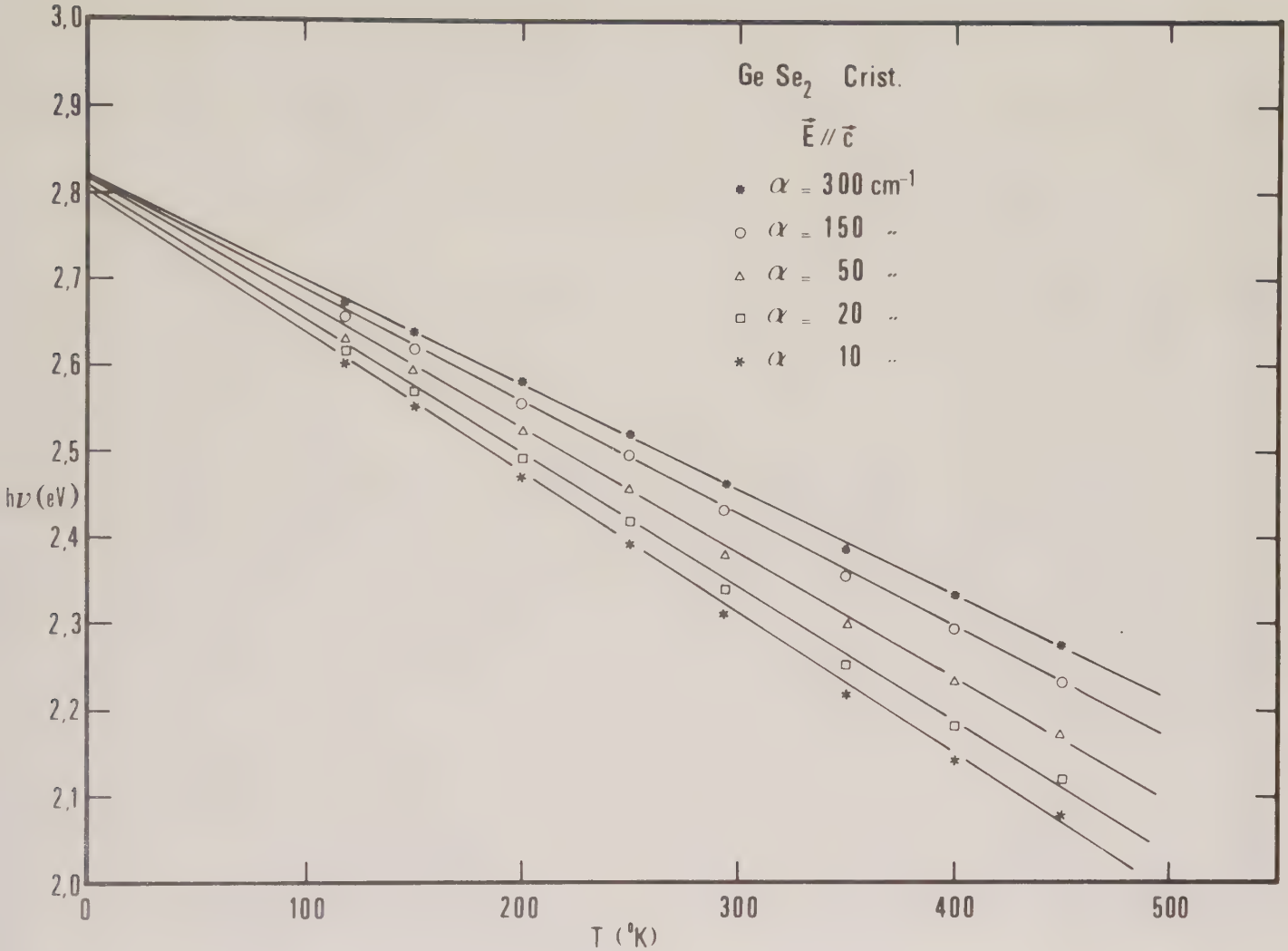


FIGURE 37 : Courbes d'isoabsorption de $GeSe_2$ monocristallin ($\vec{E}//\vec{c}$) en fonction de la température (fig. 30). Ces courbes sont pratiquement concourantes à 0°K au point $E_o \simeq (2,81 \pm 0,02)$ eV.

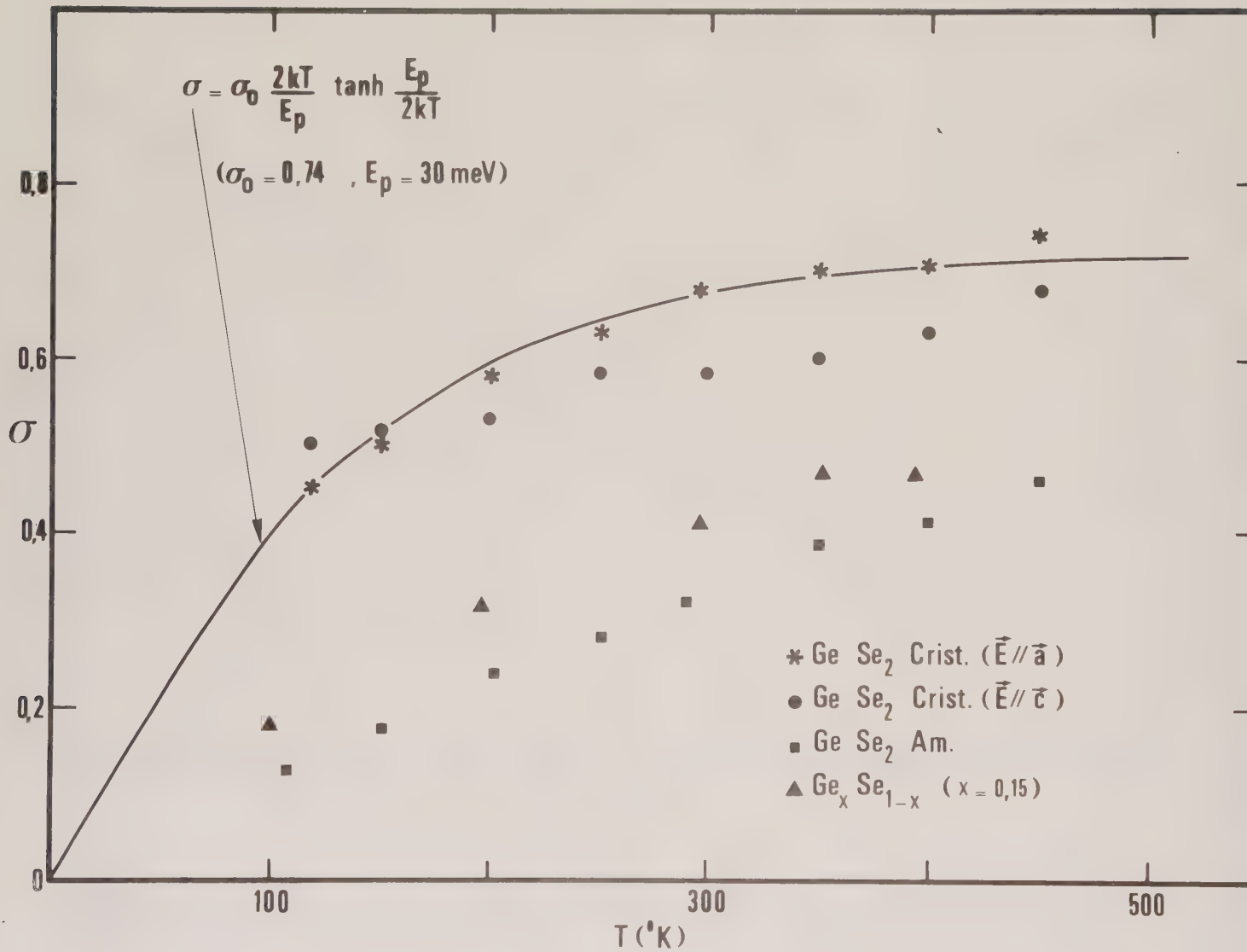


FIGURE 38 : Variation du paramètre σ en fonction de la température pour $Ge_{0,15}Se_{0,85}$ et $GeSe_2$ amorphes et pour $GeSe_2$ monocristallin ($\vec{E}//\vec{a}$ et $\vec{E}//\vec{c}$). σ est déterminé à partir des pentes de limites d'absorption optique (relations 19 et 20 dans le texte).

Cette relation est justifiée dans le cadre d'une interaction exciton-phonon [86] (C'est le seul cas où la dépendance en fonction de la température de la limite d'absorption soit explicitée). E_p correspond à l'énergie moyenne du phonon qui participe à cette interaction. σ_0 est une constante dont la valeur reflète l'intensité du couplage exciton-photon [91] . E_0 est l'énergie de l'exciton dans ce cas.

L'ensemble des relations (19) et (20) constitue ce qu'on appelle communément la loi d'Urbach [80]

L'analyse de nos résultats à l'aide de cette loi porte d'une part sur l'examen des courbes d'isoabsorption et d'autre part sur la dépendance de σ en fonction de la température.

Dans $Ge_{0.15}\ Se_{0.85}$ amorphes les courbes d'isoabsorption [Fig 34] ont des pentes qui varient selon le niveau d'absorption considéré ($-7.1\ 10^{-4}$ eV/°K à 100 cm^{-1} et $-9.3\ 10^{-4}$ eV/°K à 10 cm^{-1}), mais ces courbes ne convergent pas à 0°K vers une même énergie $h\nu_0 = E_0$.

Dans $GeSe_2$ amorphe les courbes d'isoabsorption [Fig 35] sont pratiquement parallèles avec une pente moyenne de $-10.8\ 10^{-4}$ eV/°K environ.

Dans $GeSe_2$ cristallin les courbes d'isoabsorption [Fig 36,37] sont pratiquement concourantes à 0°K au point $h\nu_0 = E_0 = (2.82 \pm 0.03)$ eV suivant les deux polarisations.

Sur la Fig.38 nous donnons la dépendance de σ en fonction de la température pour ces trois composés. Ce graphique montre que $GeSe_2$ cristallin pour une polarisation parallèle à l'axe "a" est le seul cas où on peut ajuster $\sigma(T)$ à une loi de la forme (20) avec $\sigma_0 = 0.74$ et Ep ~ 30 meV. Il est remarquable de noter que l'énergie Ep du phonon ainsi déterminée est voisine de celle du mode le plus intense mis en évidence sur le spectre Raman (215 cm^{-1}) et que ce mode est attribué au site sélénium (Chapitre II). Dans les autres cas $\sigma(T)$ présente une dépendance linéaire

en fonction de T :

$\sigma \simeq 0.45 + 4.7 10^{-4} T$. dans $GeSe_2$ cristallin ($\vec{E} // \vec{c}$)

$\sigma \simeq 10.7\ 10^{-4}\ T$ dans $GeSe_2$ amorphe

$\sigma \simeq 0.10 + 10.7\ 10^{-4}\ T$ dans $Ge_{0.15}Se_{0.85}$ amorphe

Ces observations ne sont explicables par aucun des modèles existants [80] . Il ressort ainsi combien il est difficile de vouloir rendre compte de la limite d'absorption avec un même modèle.

Dans le sélénium amorphe [88,76] la dépendance en température de la limite d'absorption vérifie la loi d'Urbach pour T > 300°K , mais pour T < 300°K la limite d'absorption se déplace parallèlement à elle même avec un coefficient de température de $-7\ 10^{-4}$ eV/°K environ.
Plus la teneur en germanium augmente, plus on s'écarte de la loi d'Urbach, avec apparition d'une dépendance pratiquement linéaire en température du seuil fondamental optique dans $GeSe_2$ amorphe [Fig 35] . La nature du processus d'absorption dans la gamme spectrale étudiée se modifie avec x . L'interpretation de cette modification est très probablement liée à l'évolution du paramètre Γ en fonction de x (apparition d'un désordre local supplémentaire quand x croît).

Dans le sélénium trigonal [89] la loi d'Urbach n'est observée que pour la polarisation perpendiculaire à l'axe "c" (vérifiée même à très basse température) avec $\sigma_0 = 0.64$ et Ep ≃ 19 meV ; pour l'autre polarisation l'absorption est attribuée à des transitions indirectes. Les coefficients de température déterminés dans ce cas pour $\alpha = 100\ cm^{-1}$ sont :

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{\perp} \simeq -9.0\ 10^{-4}\ eV/°K \quad \text{et} \quad \left(\frac{dE}{dT}\right)_{//} \simeq -9.8\ 10^{-4}\ eV/°K$$

Ce comportement s'apparente beaucoup avec celui observé dans $GeSe_2$ cristallin où les coefficients de température pour $\alpha = 100\ cm^{-1}$ sont :

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{E//a} \simeq -13.4\ 10^{-4}\ eV/°K \quad \text{et} \quad \left(\frac{dE}{dT}\right)_{E//c} \simeq -12.6\ 10^{-4}\ eV/°K$$

L'interpretation des résultats avancée pour le sélénium amorphe [88] et pour le sélénium trigonal [89] est fondée sur l'existence d'une raie d'exciton élargie par les phonons (exciton piégé par les vibrations du réseau). Le point essentiel est de savoir si le concept d'exciton est justifié dans le cas des structures amorphes [75] . WEISER et STUKE ont montré que leurs résultats de mesures d'électro-reflectance dans le sélénium amorphe [92] et dans le sélénium trigonal [93] sont compatibles avec l'existence d'un exciton. La nature de cet exciton n'est certes pas la même dans les deux phases : dans le sélénium trigonal [93] c'est un exciton faiblement lié (Wannier) alors que dans le sélénium amorphe [92] c'est un exciton piégé corrélé à l'existence d'anneaux Se_8 (Frenkel).

La dépendance en fonction de la température de la limite d'absorption dans nos composés montre donc que des transitions présentant une analogie avec celles existant dans le sélénium amorphe (exciton lié à une structure locale type Se_8) persistent pour x=0,15 . L'interpretation par un exciton devient plus problématique dans $GeSe_2$ amorphe. Toutefois on peut attribuer ceci à un changement dans le processus prépondérant d'élargissement de la raie d'exciton (la diffusion par les défauts est dominante par rapport à la diffusion par les phonons). Un début de justification est apporté par le fait que dans $GeSe_2$ cristallin pour une polarisation parallèle à l'axe $\vec{a}$ les transitions responsables de la queue d'Urbach sont probablement liées comme pour le sélénium trigonal à l'existence d'un exciton en interaction avec des phonons.

3 - Nature des transitions en limites de bande interdite dans $GeSe_2$ cristallin

Nous avons trouvé que la limite d'absorption dans $GeSe_2$ cristallin (phase C.N.E.T.) présente pour les fortes valeurs du coefficient d'absorption ($\alpha > 5.10^3$ cm^{-1}) [Fig 27] des structures dépendant fortement de la polarisation de la lumière incidente et de la température. Ce comportement suggère que l'absorption optique dans cette gamme est due à des transitions électroniques entre les extrema de la bande de valence et de la bande de conduction en dehors de tout processus d'absorption lié à des impuretés où à des défauts. Afin de déterminer la nature de ces transitions, nous allons analyser la dépendance spectrale de α ($h\nu$) en la comparant à celles prévues pour les différents types de transitions. Etant donnés les coefficients d'absorption élevés étudiés ici ($5\ 10^3$ cm^{-1} $\leqslant \alpha \leqslant$ $5\ 10^4$ cm^{-1}) il est raisonnable de ne considérer que des transitions permises directes ou indirectes (parce que plus probables).

BARDEEN et al [94] ont établi que, pour des semiconducteurs isotropes (approximation parabolique en limite de bande), le coefficient d'absorption obéit aux relations suivantes :

$$\alpha = A \frac{(h\nu - Eg)^{1/2}}{h\nu} \quad (cm^{-1}) \quad \text{pour des transitions directes}$$

$$\alpha = B \frac{(h\nu - E'g \pm E'p)^2}{h\nu} \quad (cm^{-1}) \quad \text{pour des transitions indirectes}$$

Eg et E'g correspondent respectivement à la largeur de la bande interdite (gap) directe et indirecte.

E_p est l'énergie des phonons qui participent à la transition indirecte.

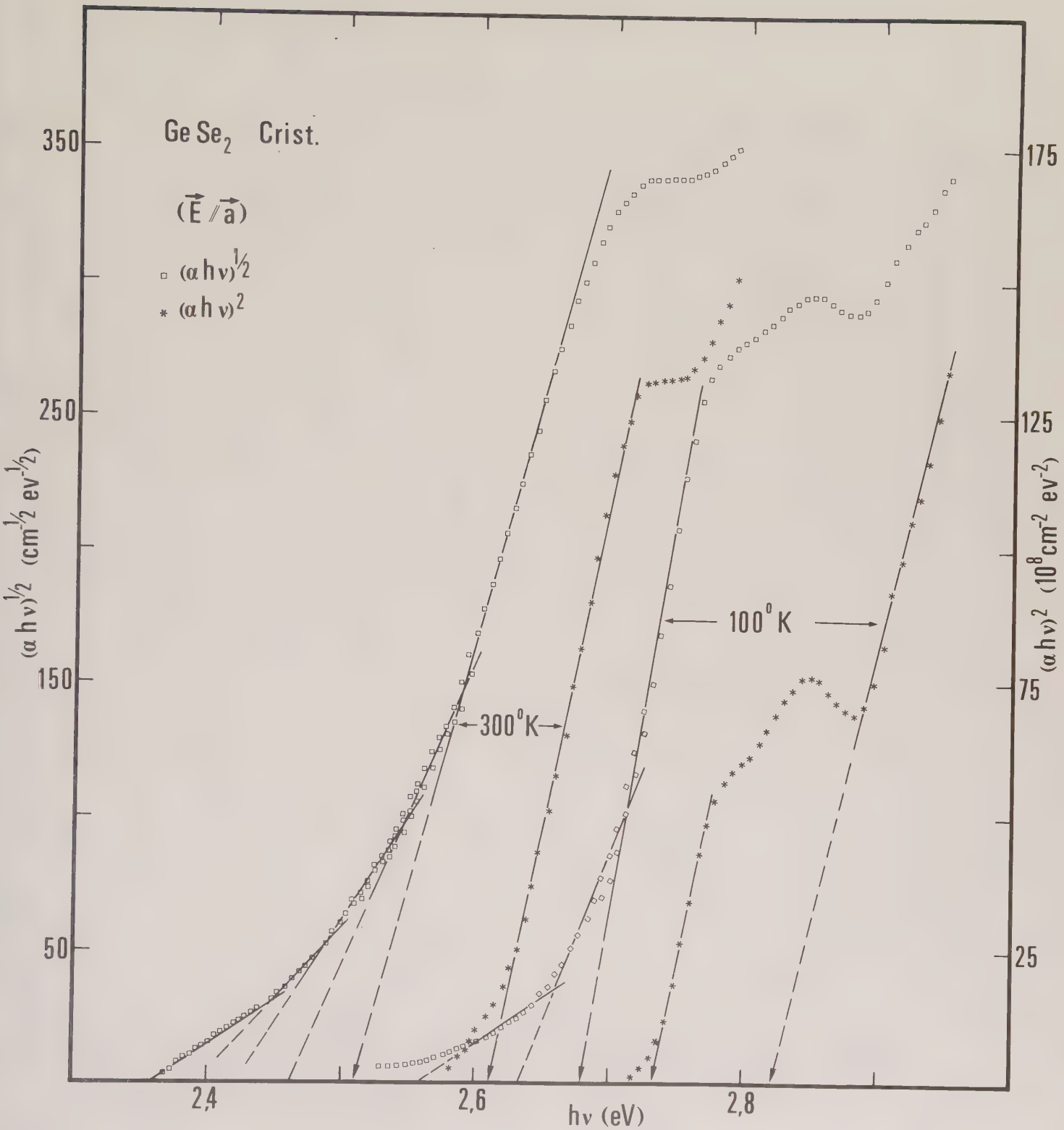


FIGURE 39 : Comparaison des courbes $(\alpha h\nu)^{1/2}$ et $(\alpha h\nu)^2$ pour $GeSe_2$ monocristallin $(\vec{E}//\vec{a})$ (fig. 27). Dans les deux cas, on obtient des parties linéaires en fonction de hν. Les résultats déduits de ces courbes sont rassemblés dans le tableau 7.

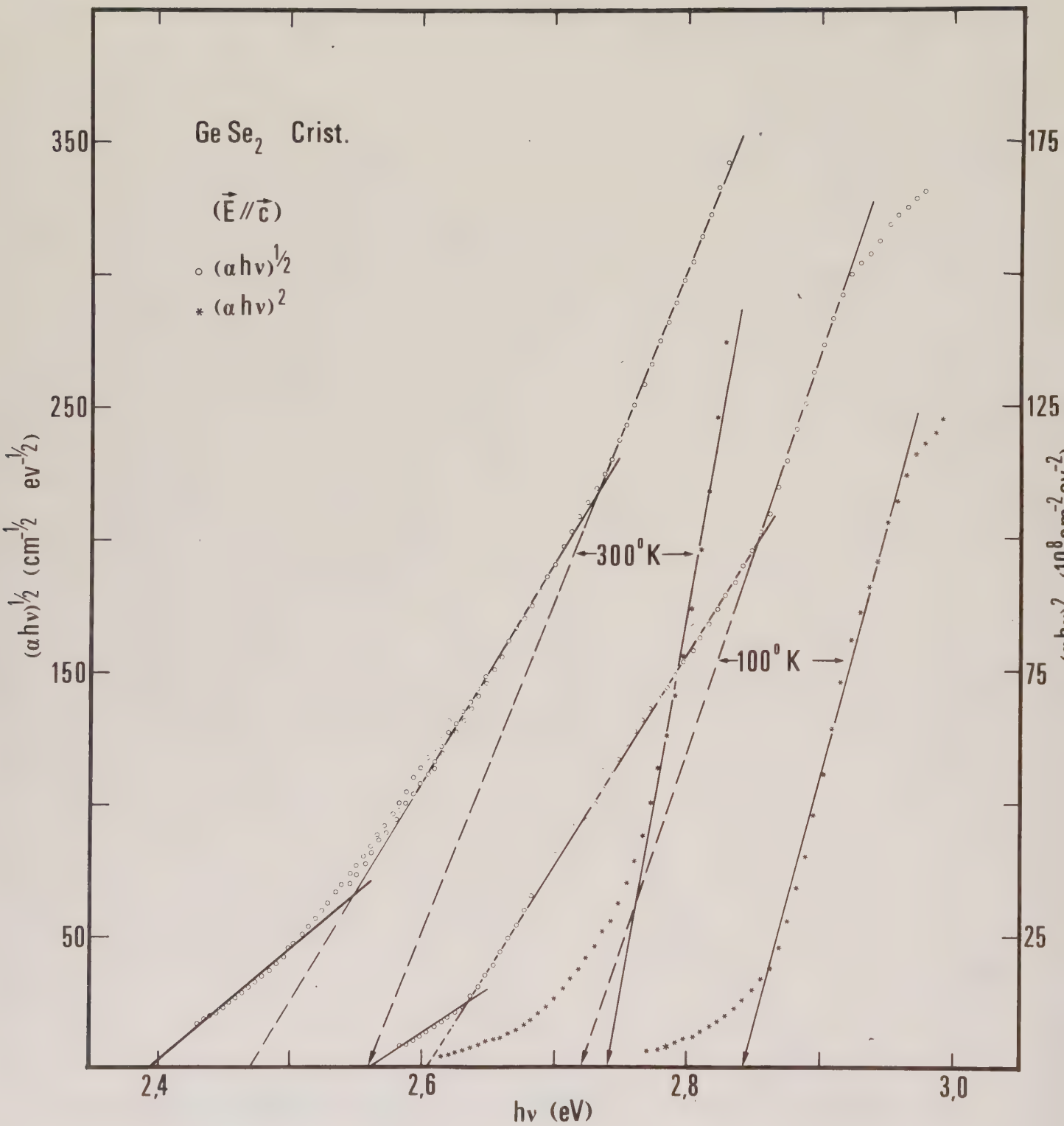


FIGURE 40 : Comparaison des courbes $(\alpha h\nu)^{1/2}$ et $(\alpha h\nu)^{2}$ pour $GeSe_2$ monocristallin $(\vec{E}//\vec{c})$ (fig. 27). Dans les deux cas on obtient des parties linéaires en fonction de hν. Les résultats déduits de ces courbes sont rassemblés dans le tableau 7.

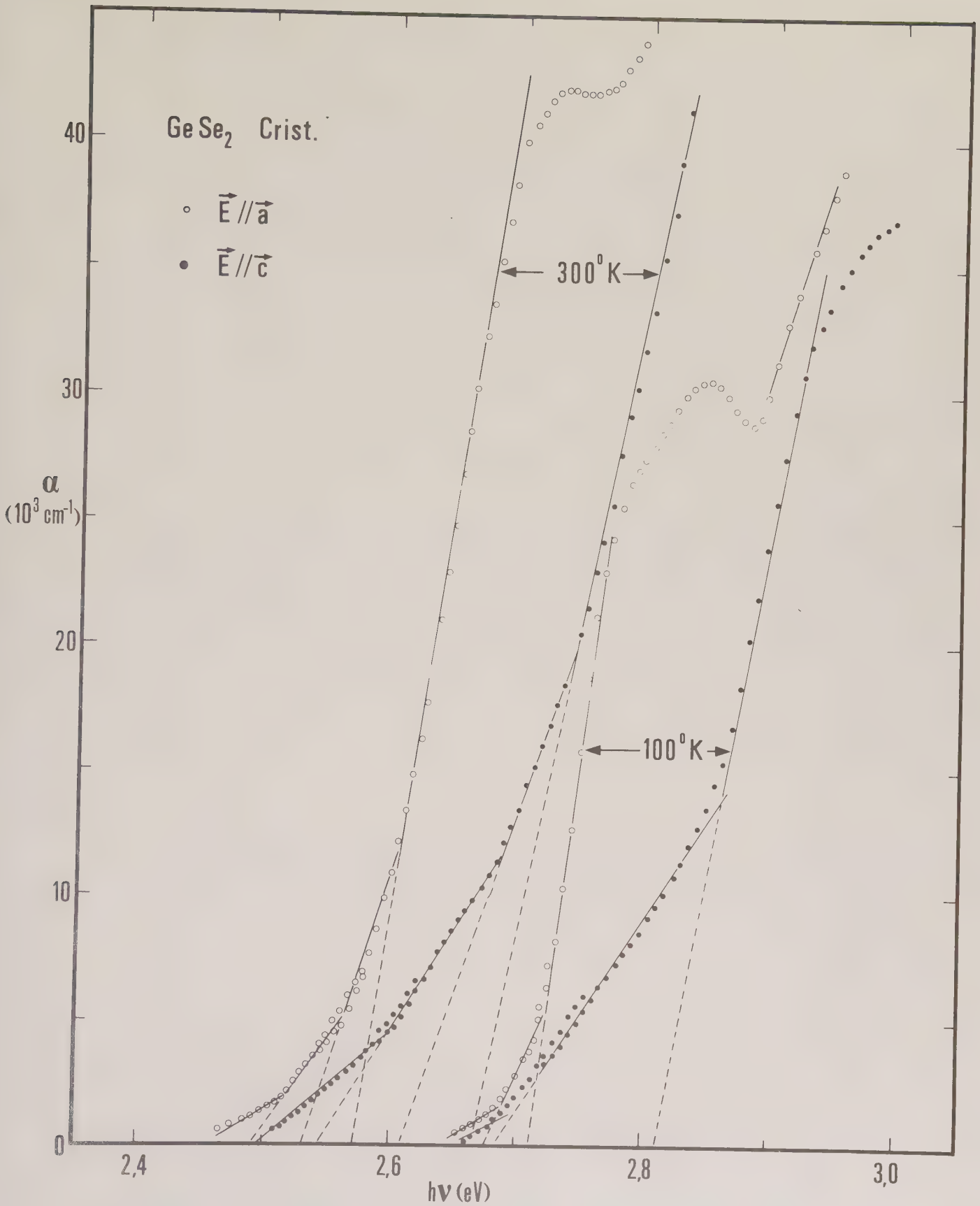


FIGURE 41 : Coefficient d'absorption α en fonction de $h\nu$ pour $GeSe_2$ monocristallin ($\vec{E}//\vec{a}$ et $\vec{E}//\vec{c}$) (fig. 27). Ces courbes présentent des parties linéaires en $h\nu$. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 7.

TABLEAU 7 : RESULTATS DEDUITS DES FIGURES 39 , 40 et 41.

- $\Delta(h\nu)$ = largeur du domaine spectral dans lequel la loi donnant α est vérifiée
- La signification des autres paramètres est donnée dans le texte.

Densité d'états		Réseau isotrope $N(E) \sim E^{1/2}$								Réseau à deux dimensions $N_2(E)$			
Nature des transitions		Indirectes $\alpha = B(h\nu - E'_g \pm E_p)^2/h\nu$				Directes $\alpha = A(h\nu - E_g)^{2}/h\nu$			ΔE_g	Indirectes $\alpha = C(h\nu - E'_g \pm E_p)$			
Polar.		$\Delta(h\nu)$ meV	B $cm^{-1}eV^{-1}$	E'_g eV	E_p meV	$\Delta(h\nu)$ meV	A $cm^{-1}eV^{1/2}$	E_g eV	$E_g - E'_g$ meV	$\Delta(h\nu)$ meV	C $cm^{-1}eV^{-1}$	E'_g eV	E_p meV
$\vec{E}//\vec{a}$	300°K	300	$1.8\ 10^{6}$	2.46	±50	100	$3.6\ 10^{5}$	2.61	150	250	$1.6\ 10^{5}$	2.53	± 40
	100°K	200	$4.3\ 10^{6}$	2.63	±50	40	$3.6\ 10^{5}$	2.73	100	100	$1.8\ 10^{5}$	2.68	± 30
	dE_g/dt	$-\ 8\ 10^{-4}$ eV/°K				$-\ 6\ 10^{-4}$ eV/°K				$-\ 7.5\ 10^{-4}$ eV/°K			
$\vec{E}//\vec{c}$	300°K	450	$6.2\ 10^{5}$	2.47	±85	100	$3.9\ 10^{5}$	2.74	170	300	$1.3\ 10^{5}$	2.54	±60
	100°K	360	$6.3\ 10^{5}$	2.61	±100	120	$3.1\ 10^{5}$	2.84	230	350	$1.4\ 10^{5}$	2.69	±100
	dE_g/dt	$-\ 7\ 10^{-4}$ eV/°K				$-\ 5\ 10^{-4}$ eV/°K				$-\ 7.5\ 10^{-4}$ eV/°K			

A et B sont des constantes qui dépendent du matériau étudié.

BREBNER [95] a montré que pour des semiconducteurs fortement anisotropes (composés lamellaires) les relations précédentes ne sont plus justifiées et doivent être remplacées par :

α indépendant de $h\nu$ pour des transitions directes

$\alpha = C(h\nu - Eg \pm Ep)$ (cm^{-1}) pour des transitions indirectes

Eg, Ep et C ont la même signification que précédemment.

α indépendant de $h\nu$ se traduit généralemant [96] par un plateau d'absorption parallèle à l'axe des énergies (exciton à deux dimensions ?) précédant une augmentation de l'absorption très rapide pratiquement perpendiculaire à l'axe des énergies. Nos résultats ne présentent nettement aucun de ces deux comportement [Fig 27] . Ce cas est donc à éliminer sauf peut-être pour les très basses températures (Nos résultats à T = 2°K sont encore trop partiels à cause des difficultés expérimentales rencontrées).

Pour les trois autres cas l'exposant p(1/2, 2 et 1) de la loi décrivant le coefficient d'absorption est caractéristique de la nature de la transition. D'où l'intérêt d'étudier à priori :

$$(\alpha h\nu)^{1/p} = f(h\nu) \qquad \text{et} \qquad \alpha = g(h\nu)$$

Sur les figures 39, 40, 41 nous donnons $(\alpha h\nu)^2$, $(\alpha h\nu)^{1/2}$ et α en fonction de $h\nu$ pour les deux polarisations ($\vec{E} // \vec{a}$ et $\vec{E} // \vec{c}$) et à deux températures (300°K et 100°K). Toutes ces courbes présentent des parties linéaires. Le tableau 7 résume les résultats qu'on peut déduire de ces graphiques. Quelle que soit la dépendance de α, par rapport à $h\nu$, considérée les paramètres A, B et C ont un ordre de grandeur raisonnable comparé à

ceux obtenus pour d'autres matériaux [97] . Avec $(\alpha h\nu)^{1/2}$ on obtient une bande interdite indirecte extrapolée à 0°K de 2.7 eV environ avec un coefficient de température de l'ordre de $-8\ 10^{-4}$ eV/°K quelle que soit la polarisation. De $(\alpha h\nu)^2$ on déduit une bande interdite directe extrapolée à 0°K de 2.8 eV environ pour $\vec{E} // \vec{a}$ et de 2.9 eV environ pour $\vec{E} // \vec{c}$ avec un coefficient de température de l'ordre de $-6\ 10^{-4}$ eV/°K quelle que soit la polarisation. La courbe $\alpha = g(h\nu)$ donne une bande interdite indirecte extrapolée à 0°K de 2.8 eV environ avec un coefficient de température de l'ordre $-7.5\ 10^{-4}$ eV/°K pour les deux polarisations. Il ressort de cette analyse que la méthode des lois spectrales en puissance de $h\nu$ ne permet pas de déterminer sans ambiguité dans notre cas la nature des transitions mises en jeu en limite de bande. Par ailleurs, bien que $GeSe_2$ cristallin soit un composé lamellaire, il n'est pas certain, étant donnée la complexité de sa structure (Chapitre I), que les singularités de la densité d'états en limite de bandes dans ce matériau soient celles prévues par BREBNER [95] encore moins par BARDEEN et al [94]. On retient toutefois la possibilité de l'existence d'une bande interdite indirecte située entre 2.7 eV et 2.8 eV avec la participation très nette de phonons, suivie d'une bande interdite directe située entre 2.8 eV et 2.9 eV quelle que soit la polarisation.

Des arguments, beaucoup plus qualitatifs, avancés par de nombreux auteurs, peuvent aider à justifier la nature des transitions mises en évidence en limite de bande. D'une part KURIK [80] montre sur plusieurs exemples qu'un comportement type loi d'Urbach (effet excitonique important + phonons) précède toujours des transitions directes. D'autre part ZALLEN [98] suggère que des transitions directes se manifestent par une augmentation assez raide de l'absorption en fonction de $h\nu$, suivie d'un coude (parfois avec un pic excitonique à des coefficients d'absorption de l'ordre de 10^3 cm^{-1} à 10^5 cm^{-1} , tandis que des transitions indirectes se traduisent par des augmentations brutales de la pente de $\alpha(h\nu)$ à des α de l'ordre de 10^{-1} cm^{-1} à 10^2 cm^{-1}. Il est clair qu'il existera toujours une ambiguité en ce qui concerne les

transitions indirectes assistées par phonons puisque leur domaine spectral est assez proche du domaine de validité de la loi d'Urbach (surtout si l'on ne considère que la dépendance spectrale exponentielle) [99] . Nous avons vu au paragraphe précédent que la loi d'Urbach est bien vérifiée ($10\ cm^{-1} < \alpha < 10^3\ cm^{-1}$) pour $\vec{E} // \vec{a}$ et que cette loi donne une largeur de bande interdite de (2.82 ± 0.03) eV. Ce résultat est en accord avec l'existence sur la courbe $\alpha(h\nu)$ d'un coude situé autour de 2.73 eV à 300°K qui se structure en un pic d'absorption très net autour de 2.85 eV à basse température. Il est donc très probable que pour $\vec{E} // \vec{a}$ la bande interdite de largeur comprise entre 2.8 eV et 2.9 eV est directe, le caractère excitonique du pic d'absorption reste à vérifier. Ce comportement permet de rejeter l'existence d'une bande interdite indirecte située à plus basse énergie que la précédente pour cette même polarisation. Pour $\vec{E} // \vec{c}$, la participation de phonons aux transitions électroniques (interaction électron-phonon-photon) sans que la loi d'Urbach soit pleinement observée (pas d'exciton) suggère qu'une bande interdite indirecte précède probablement une bande interdite directe (existence d'un coude). La largeur de cette dernière est comprise entre 2.8 eV et 3.0 eV.

Il faut noter (Chapitre I) que pour la variété cristalline de $GeSe_2$ décrite dans la littérature, BLAZHKIV et al [32] ont montré que la loi d'Urbach était vérifiée pour les deux polarisations parallèles au plan de clivage. Ceci donne une bande interdite directe de l'ordre de 2.78 eV quelle que soit la polarisation. Mais les auteurs précités n'ont mesuré que des coefficients d'absorption dans l'intervalle $30\ cm^{-1} \leqslant \alpha \leqslant 600\ cm^{-1}$, ce qui limite toute comparaison sérieuse des résultats dans les deux variétés cristallines (Chapitre I).

Reste à noter un résultat remarquable dans notre cas : les accidents [Fig 27] observés en limite d'absorption quand on change la polarisation diffèrent en amplitude plutôt qu'en position. Le dichroïsme parallèlement au plan de clivage dans notre cristal résulte fort probablement du détail de la dépendance en fonction de la polarisation des éléments de la matrice gouvernant les transitions électroniques en limite de

bande et non de l'existence de deux bandes distinctes en énergie. Cette conclusion est en accord avec notre analyse de la dispersion des indices de réfraction qui a montré que l'anisotropie des indices parallèlement au plan de clivage se reflète essentiellement sur les forces d'oscillateurs. Un résultat analogue a été obtenu dans As_2S_3 et As_2Se_3 [100] qui sont également des composés lamellaires.

4 - $GeSe_2$ cristallin et $GeSe_2$ amorphe : limites de bandes -

Nous allons discuter ici un peu plus en détail les différences ou les analogies mises en évidence par l'étude de la limite d'absorption entre $GeSe_2$ cristallin et $GeSe_2$ amorphe.

Dans $GeSe_2$ cristallin, nous avons montré que ce cristal possède une bande interdite directe dont la largeur est comprise entre 2.8 eV et 3.0 eV avec des polarisations parallèles aux deux axes cristallins contenus dans le plan de clivage. A des énergies de photons inférieures à cette bande interdite (jusqu'à 2,6 eV à 2,4 eV) il existe une absorption qui décroît exponentiellement à l'intérieur de la bande interdite. L'étude du comportement de la limite d'absorption en fonction de la température nous à permis d'attribuer cette absorption pour une des deux polarisations ($\vec{E} // \vec{a}$) à un effet d'élargissement par la température (phonons) d'un pic excitonique (queue d'Urbach) compatible avec le pic d'absorption observé autour de 2.85 eV à 100°K , et pour l'autre polarisation ($\vec{E} // \vec{c}$) à des transitions indirectes assistées par phonons (interaction électron+photon+phonon). Il faut noter que toute variation de la température superpose en fait à l'effet d'élargissement une modification de la largeur de la bande interdite (effet de volume). La séparation des deux effets n'est pas facile dans notre cas. Rappelons simplement que pour un coefficient d'absorption de l'ordre de 10^2 cm^{-1} on

trouve un coefficient de température de -13 10^{-4} eV/°K environ avec les deux polarisations. Le pic d'absorption observé pour $\vec{E} // \vec{a}$ ne peut pas être repéré de façon précise en fonction de la température, on verra plus loin que les mesures de réflectivité mettent en évidence à cet endroit du spectre un accident bien net dont l'étude en fonction de la température donne un coefficient de température -7 10^{-4} eV/°K environ.

Pour être complet, il faudrait connaître la limite d'absorption pour $\vec{E} // \vec{b}$, mais avec cette géométrie nous n'avons pu réaliser que des échantillons de 1 mm d'épaisseur ce qui limite les valeurs du coefficient d'absorption dans l'intervalle 1 $cm^{-1} \leq \alpha \leq 10^2 cm^{-1}$. Ceci nous a permis de montrer que la limite d'absorption pour $\vec{E} // \vec{b}$ (uniquement à 300°K) est située légèrement à plus haute énergie que pour les deux autres polarisations [Fig 27]. Ce résultat est en accord avec les mesures de biréfringence perpendiculairement au plan de clivage.

Dans $GeSe_2$ amorphe la limite d'absorption est située à plus basse énergie que celle observée dans $GeSe_2$ cristallin [Fig 27]. Pour $\alpha = 10^3 cm^{-1}$ le décalage en énergie est de 300 meV. Ce décalage augmente quand α décroît; à 10 cm^{-1} il est de l'ordre de 500 meV. La limite d'absorption devient moins raide quand on passe du cristal à l'amorphe. L'abaissement de la température a pour simple effet, contrairement à ce qui se passe dans le cristal, de déplacer la limite d'absorption parallèlement à elle même vers les fortes énergies [Fig 35] avec un coefficient de température de - 10.8 10^{-4} eV/°K dans la gamme 1 $cm^{-1} \leq \alpha \leq 10^3 cm^{-1}$. La proximité des coefficients de température dans $GeSe_2$ cristallin et $GeSe_2$ amorphe suggère que les transitions électroniques mises en jeu dans les deux cas ont une certaine parenté ou tout au moins que la nature des bandes est très peu modifiée à la transition cristal-amorphe. Dans $GeSe_2$ amorphe nous ne disposons pas des forts coefficients d'absorption qui permettent de situer de façon précise les limites de bandes (cela nécessite des couches minces et il n'est pas prouvé que la structure dans une couche mince soit identique à celle dans le matériau massif). Toutefois, si l'on se place à basse température, afin d'éliminer tout

(parties exponentielles) à 100°K [Fig 27] dans $GeSe_2$ amorphe et $GeSe_2$ cristallin ($\vec{E} // \vec{a}$ et $\vec{E} // \vec{c}$) donne un point de convergence situé autour de 2.8 eV avec un coefficient d'absorption de l'ordre de 10^5 cm^{-1}. Malgré la naïveté de cette idée, les caractéristiques ainsi déterminées sont assez proches de celles du pic d'absorption observé dans le cristal pour $\vec{E} // \vec{a}$ (transition directe). Dans ce cas il apparait donc que, pour des énergies de photons inférieures à ce seuil fondamental optique (jusqu'à 2,3 eV à 1,9 eV), il existe une absorption due à des états dans la bande interdite dans $GeSe_2$ amorphe.

Le problème essentiel posé ici concerne la nature et la densité des états électroniques (tout au moins les limites de densité d'états) en bords de bandes et leur évolution au passage de la phase cristalline à la phase amorphe. Il est évident que l'étude de la limite d'absorption ne peut pas à elle seule apporter de réponse complète à ce problème assez complexe. Ceci d'autant plus que jusqu'à présent [64] il n'apparait pas de règle générale permettant de prévoir de quelle manière doivent évoluer les limites de bandes et donc les limites d'absorption en l'absence d'ordre à grande distance. A la transition cristal-amorphe les limites d'absorption peuvent soit se déplacer vers les fortes énergies (Te [75]) , soit rester pratiquement inchangées (Sb_2Se_3 [101]) , soit être une moyenne des limites d'absorption des différentes variétés cristallines (Se [76] , Sb_2O_3 [102]), soit enfin se déplacer vers les faibles énergies (Ge [75] , As_2S_3 et As_2Se_3 [100]) . Probablement on doit s'attendre à ce que la largeur de la bande interdite reste pratiquement inchangée si l'ordre atomique local n'est pas modifié de façon appréciable dans la phase amorphe par rapport à la phase cristalline (même coordinance, même distance interatomique). Cependant une grande part de la difficulté réside, comme nous l'avons souligné, dans le fait qu'il y a une ambiguité concernant la gamme d'absorption dans laquelle on effectue la comparaison entre les deux phases.

Dans les semiconducteurs monocristallins la largeur de la bande interdite ainsi que son comportement en fonction de la température est étroitement lié au détail de la structure de bandes qui résulte

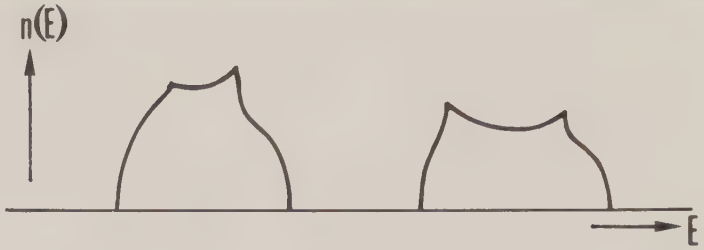
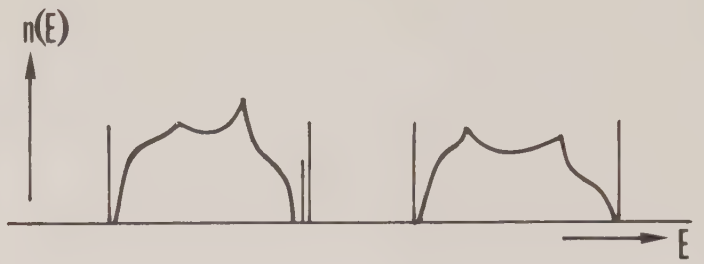
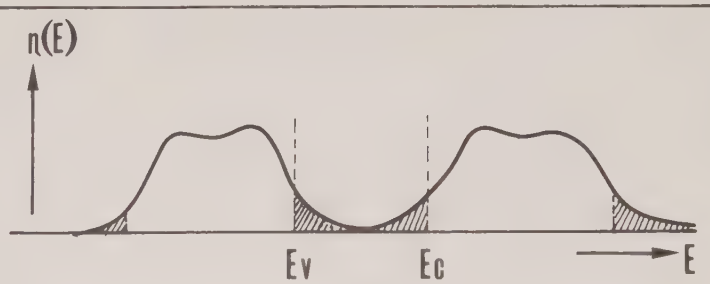
Système	Caractéristiques principales	Propriétés générales
Cristaux parfaits	Ordre parfait à courte et à grande distance	 (a) bandes et bandes interdites (b) tous les états sont délocalisés
Cristaux imparfaits	Ordre à courte et à grande distance perturbé par des défauts, des impuretés etc...	 (a) bandes, bandes interdites et niveaux discrets (b) états délocalisés dans les bandes états localisés dans le spectre discret
Amorphe : système désordonné	Pas d'ordre à grande distance	 (a) bandes, bandes interdites possibles (b) états délocalisés dans la zone non hachurée états localisés dans la zone hachurée $E_C - E_V$ = seuil de mobilité

FIGURE 42 : Résumé des caractéristiques générales des cristaux parfaits, des cristaux imparfaits et des systèmes amorphes . Réf |104|.

elle-même de l'ordre à grande distance. De plus il apparaît souvent dans les calculs théoriques de structure de bandes que la largeur de la bande interdite est un "hasard numérique sujet à des fluctuations importantes sous l'effet de causes relativement minimes". HOPFIELD (103) attribue ces effets à des "propriétés accidentelles" par opposition aux "propriétés chimiques" qui sont directement correlées aux types de liaisons chimiques existant dans le solide.En l'absence d'ordre à grande distance,nous avons vu que l'on peut toujours définir une densité d'états possèdant une bande interdite entre une bande de valence pleine et une bande de conduction vide [63,64] . Le modèle de densité d'états habituellement accepté pour les semiconducteurs amorphes [63,104,105, 106] introduit en une distinction très subtile entre états localisés et états délocalisés (critère d'Anderson). Les bandes d'états délocalisés se prolongent par des queues de densité d'états localisés loin dans la bande interdite (avec même l'existence d'une bande distincte d'états localisés au niveau de Fermi) [Fig 42] . Ces états localisés sont liés soit aux défauts,soit aux impuretés,soit au désordre de structure. La séparation en énergie entre les bandes d'états délocalisés correspond au "seuil de mobilité". Le processus d'absorption optique le plus efficace concerne des transitions entre états délocalisés (spectres à un électron) [63] . Les coefficients d'absorption observés pour les seuils de mobilité sont de l'ordre de 10^3 cm^{-1} à 10^4 cm^{-1} [63] . La nature des états localisés dans la bande interdite ainsi définie est très contestée puisque la seule confirmation expérimentale de l'existence de ces états est donnée essentiellement par des phénomènes de transports. Récemment ANDERSON [107] a démontré que ce sont des états à deux électrons (type liaison chimique covalente) plutôt que des états localisés à un électron. Dans ce cas le seuil de mobilité ou le seuil fondamental optique, correspond au démarrage du processus d'excitation à un électron. Tous ces modèles admettent donc que les seuils ainsi définis restent pratiquement inchangés à la transition ordre-désordre. Les décalages en énergie observés sur les limites d'absorption du composé amorphe apparaissent ainsi comme un élargissement, dû au désordre , de la limite d'absorption du cristal parfait. Ceci concerne des coefficients d'absorption qui sont de 2 ou 3 ordres de grandeur plus petits que ceux correspondant à l'absorption fondamentale bande à bande ($10^4 cm^{-1}$ à $10^5 cm^{-1}$). Il est à noter que

des expériences de photoluminescence ont montré dans de nombreux composés, chalcogénures pour la plupart, l'existence d'un signal de luminescence situé à une énergie pratiquement moitié de la largeur de la bande interdite et dont l'intensité décroît rapidement pour une excitation correspondant à des coefficients d'absorption supérieurs à 10^4 cm^{-1} [108,109] . Un résultat analogue à été obtenu dans nos composés aussi bien amorphes que cristallin [110] . L'interprétation de ces résultats reste liée à la compréhension des processus d'absorption (nature des états électroniques concernés) mis en jeu dans la gamme $1\ cm^{-1} \leqslant \alpha \leqslant 10^3\ cm^{-1}$.

En résumé on peut retenir que la plus forte transition directe mise en évidence dans $GeSe_2$ cristallin se retrouve pratiquement dans $GeSe_2$ amorphe. Le seuil du spectre électronique reste donc inchangé quand on passe du cristal à l'amorphe en accord avec les modèles précités. Ceci peut se justifier qualitativement par le fait que l'ordre local est le même dans la phase cristalline et dans la phase amorphe (coordinance des atomes, distance interatomique Ge-Se, masses spécifiques (Chapitre II). Par ailleurs, nous avons montré au chapitre II que dans $GeSe_2$ cristallin il existe trois types de sites sélénium alors que l'environnement tétraèdrique autour des sites germanium est régulier. On en conclut que des variations dans les angles de liaison au niveau des sites sélénium (Ge-Se-Ge) sont probablement en partie responsables du désordre, donc de l'élargissement des limites d'absorption optique dans la phase amorphe de $GeSe_2$.

D - Conclusion -

Nous avons mis en évidence dans les composés amorphes Ge_xSe_{1-x} ($0 \leq x \leq 1/3$) une étroite corrélation entre la variation du coefficient d'absorption avec x et celle de l'indice de réfraction et du spectre Ramab avec ce même paramètre. Ce résultat a pu être interprété par référence aux types de liaisons possibles dans ces composés.

De la comparaison des résultats dans $GeSe_2$ cristallin et $GeSe_2$ amorphe, il ressort que, dans ces composés, l'ordre à grande distance a un effet très peu marqué sur le seuil optique. L'étude de la limite d'absorption en fonction de la température nous a permis de voir qu'aux effets d'élargissement thermique (diffusion par les phonons), effets prépondérants dans $GeSe_2$ cristallin, s'ajoutent, dans les composés amorphes considérés, des effets dus à une perturbation de l'environnement local.

V - REFLECTIVITE SIMPLE ET REFLECTIVITE MODULEE -

A - Mode opératoire -

Les mesures de réflectivité simple sont effectuées en enregistrant successivement un spectre $I_R(\lambda)$ avec un échantillon et un spectre $I_o(\lambda)$ avec un miroir : le rapport entre $I_R(\lambda)$ et $I_o(\lambda)$ représente le coefficient de réflexion de l'échantillon. Dans le domaine spectral où l'échantillon est très absorbant nous avons vu que le coefficient de réflexion ainsi déterminé est égal au pouvoir réflecteur du matériau. La principale cause d'erreur est due à l'état de surface des échantillons : nous avons constaté des écarts importants (plusieurs %) suivant essentiellement le traitement de la surface pour les composés amorphes et la qualité du clivage pour les cristaux. D'une manière générale et ceci pour l'ensemble des spectres présentés ici, il ne faut pas tenir compte de la valeur absolue du pouvoir réflecteur. Le coefficient de réflexion que nous présentons est donc soit le plus reproductible sur l'ensemble des expériences, soit une moyenne sur une gamme d'énergie donnée. L'information reproductible porte sur la position des accidents de la courbe $R(\lambda)$ et c'est ces accidents qu'il convient d'étudier.

Afin d'améliorer la précision sur le positionnement des structures du spectre, nous avons également effectué des mesures de réflectivité modulée par rapport à la longueur d'onde dans $GeSe_2$ amorphe et cristallin à l'aide d'un spectromètre différentiel. Le spectre de réflectivité modulée en longueur d'onde est relié simplement à la dérivée du spectre de réflectivité simple et il n'y a aucune ambiguité quant à l'exploitation des résultats, contrairement aux autres techniques de modulation (électroréflectance, piezoréflectance, thermoréflectance [111]) où la

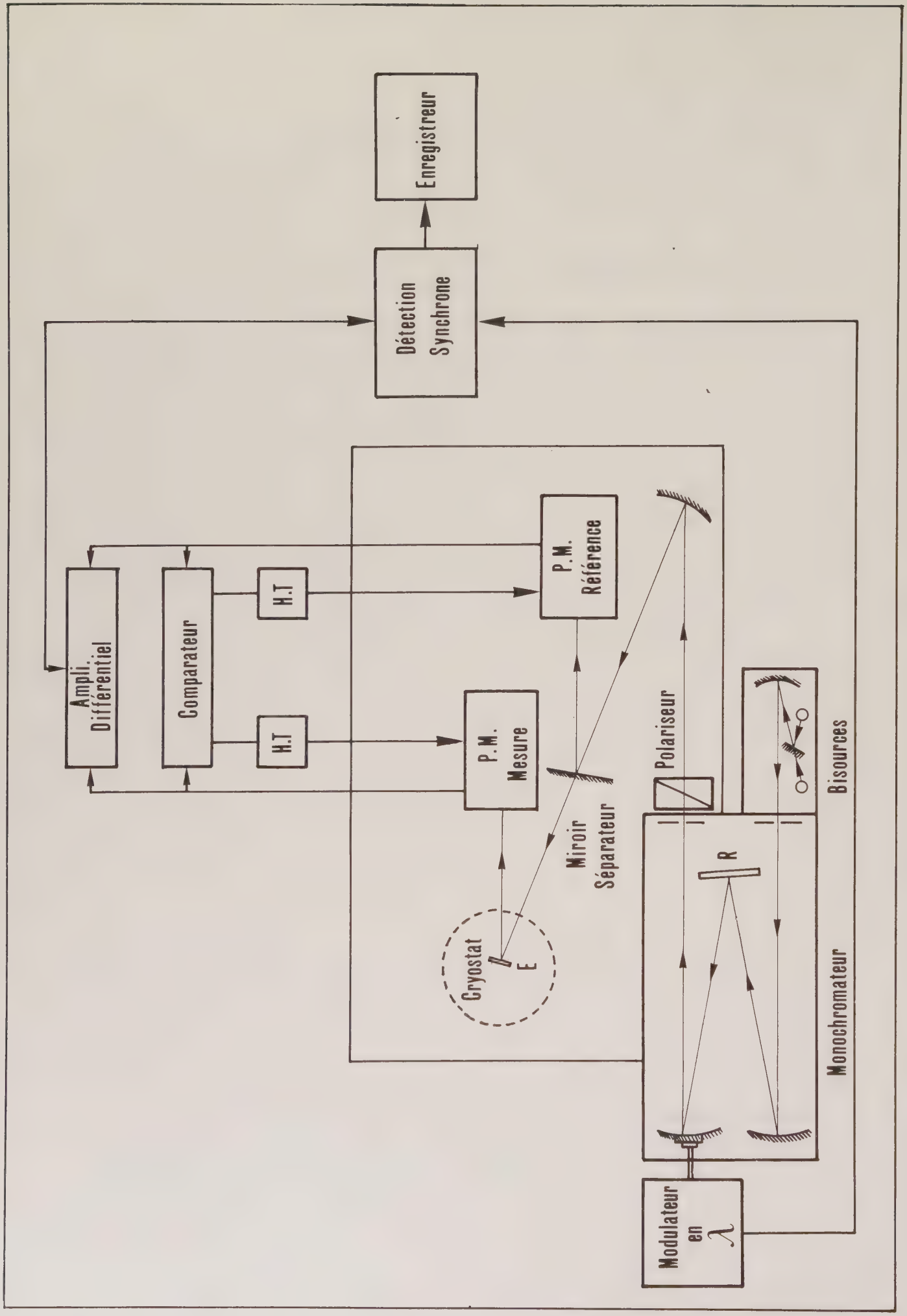


FIGURE 43 : Schéma du dispositif de mesure du coefficient de réflexion modulé

perturbation est appliquée à l'échantillon.

L'appareil que nous avons utilisé est un prototype construit au titre d'un marché d'étude passé par le C.N.E.T. à la société Jobin-Yvon [112] . Cet appareil est en fait destiné à effectuer des mesures de reflectivité simple ou modulée en longueur d'onde. Le monochromateur est un Jobin-Yvon type HRS5 équipé d'un réseau 1220 traits blazé à 2 500 Å et d'une bisource (lampe tungstène et lampe à arc au deutérium). A la sortie du monochromateur le faisceau est séparé en deux par un miroir séparateur [Fig 43] et la détection sur le trajet mesure et sur le trajet référence est effectuée par deux photomultiplicateurs distincts mais sélectionnés pour la similitude de leur réponse spectrale. La gamme spectrale d'utilisation de cet appareil est 0.2μ à 0.7μ (environ 1.7 eV à 6 eV). En réflectivité simple l'alimentation haute tension du P.M. de la voie référence est asservie de telle sorte que l'intensité I_o du faisceau incident soit maintenue constante, la même haute tension est appliquée au P.M. de la voie mesure dont le signal de sortie est directement proportionnel au coefficient de réflexion du matériau à étudier.

En réflectivité modulée, la modulation en longueur d'onde est réalisée en faisant vibrer de façon sinusoïdale le miroir de sortie du monochromateur à la fréquence de 105 Hz ; la profondeur de modulation $\Delta\lambda$ est ajustable de 3 à 15 Å environ. Le faisceau de référence a une composante continue proportionnelle à I_o et une composante alternative à la fréquence de modulation proportionnelle à $\frac{dI_o}{d\lambda}$ ($\Delta\lambda$ étant considéré suffisamment petit), le faisceau de mesure a une composante continue proportionnelle à RI_o et une composante alternative proportionnelle à $\frac{d(I_oR)}{d\lambda}$ (R étant le coefficient de réflexion de l'échantillon). Un asservissement électronique de la détection de mesure, par rapport à la détection de référence permet de maintenir I_o constant ($\frac{dI_o}{d\lambda} = 0$) de telle sorte qu'après passage par un amplificateur différentiel des deux signaux le signal de sortie est alternatif et proportionnel à la dérivée logarithmique du coefficient de réflexion ($\frac{1}{R}\frac{dR}{d\lambda}$). Ce signal est ensuite amplifié et redressé

à l'aide d'une détection synchrone. Il faut noter que la grandeur $\frac{1}{R}\frac{dR}{d\lambda}$ intervient dans les calculs d'inversion de Kramers-Kronig, d'où l'intérêt de la mesurer directement. Toutefois notre but ici n'est pas de procéder à de tels calculs, et nous avons simplement mis à profit le fait qu'en dérivation tous les accidents du spectre direct ressortent avec une meilleure résolution et un meilleur rapport signal sur bruit. Ceci nous permet de positionner et de suivre l'évolution en fonction de la température des accidents de réflectivité de façon bien plus précise que sur un spectre de réflectivité simple. Les valeurs de R et de $\frac{1}{R}\frac{dR}{d\lambda}$ obtenues à l'aide de cet appareil sont données ici en unités arbitraires.

Afin d'être sûr que les accidents ainsi observés sont bien dûs aux matériaux étudiés et non à des dérivées parasites de toutes les composantes optiques du système (spectre d'émission de la lampe excitatrice, réponse des détecteurs) nous avons systématiquement relevé le spectre dans les mêmes conditions de mesures avec un miroir (Miroir Amplivex U.V.- M.T.O.) dont le coefficient de réflexion est pratiquement constant entre 0.2μ et 1μ. Nous avons également pris soin de vérifier que les signaux observés sont proportionnels à la profondeur de modulation afin de s'assurer qu'on mesure bien la dérivée première et que les signaux ne sont pas distordus par un effet de surmodulation.

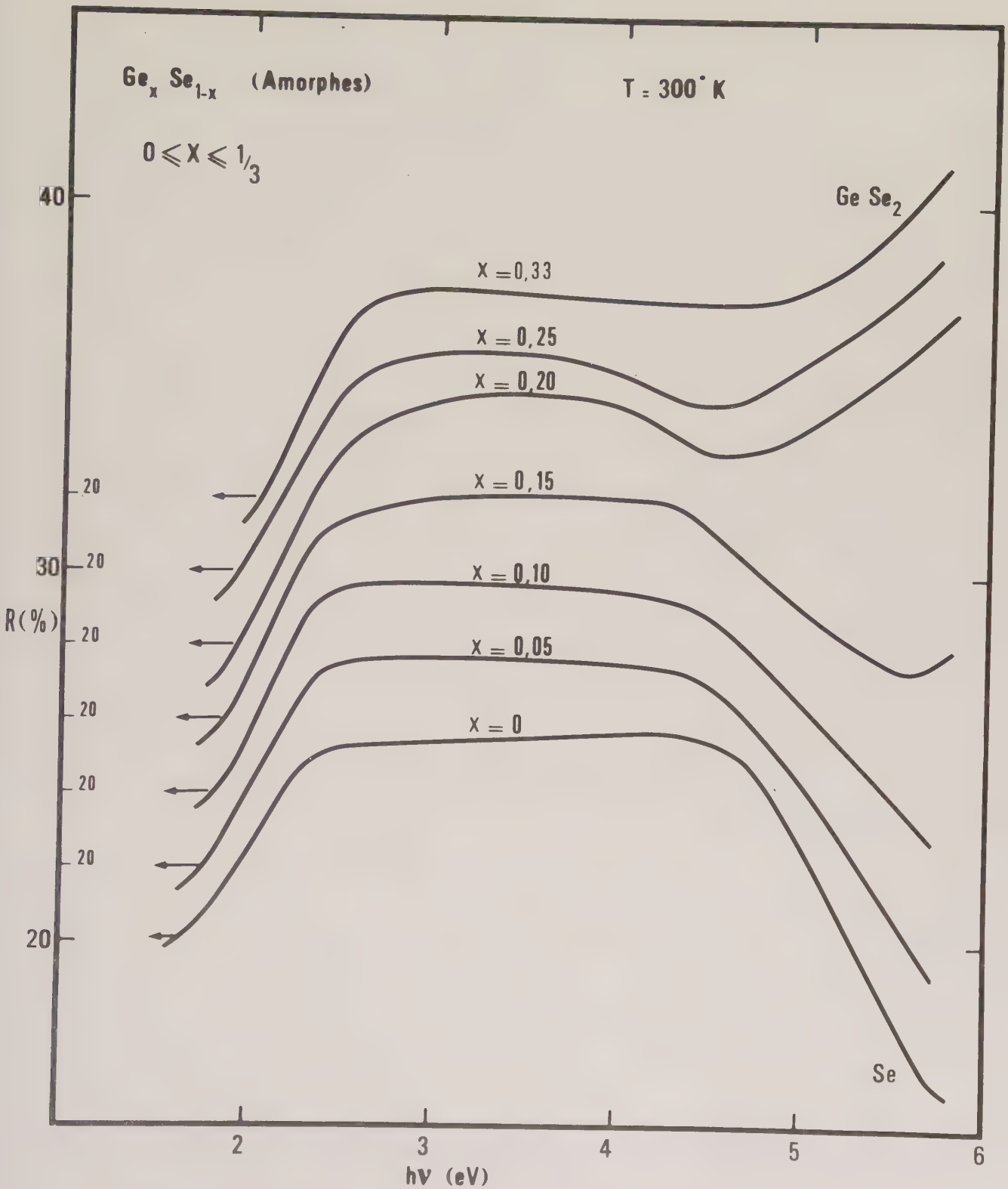


FIGURE 44 : Spectres de réflectivité des composés amorphes $Ge_x Se_{1-x}$ ($0 \leqslant x \leqslant 1/3$) à la température ambiante. Le seuil fondamental se déplace vers les fortes énergies lorsque la teneur en Ge croît à partir de x = 0. Pour $x \geqslant 0{,}20$, il y a apparition d'un minimum centré autour de 4,6 eV. Les résultats pour Se amorphe sont en accord avec ceux donnés dans les références |92| et |113|.

B - Résultats expérimentaux -

La figure 44 présente l'ensemble des résultats expérimentaux significatifs obtenus dans les composés amorphes Ge_xSe_{1-x} ($0 \leq x \leq 1/3$) en réflectivité simple dans la gamme 1.7 eV à 5.8 eV , à la température ambiante (T = 300°K). Il est à noter que nos résultats pour le sélénium amorphe sont en accord avec ceux donnés dans la littérature [92 , 113]. Les principales caractéristiques de ces spectres sont les suivante

- Le seuil fondamental (marqué par un coude autour de 2.5 eV) se déplace vers les fortes énergies lorsque la teneur en germanium croît à partir de x = 0. Etant donné la largeur des coudes il n'est pas possible de faire ici une analyse aussi fine que celle qui a été présentée précédemment sur l'évolution en fonction de la composition des limites d'absorption.

- La décroissance rapide du coefficient de réflexion R pour des énergies de photons supérieures à 4.5 eV observée dans le sélénium amorphe est maintenue pour $0 \leq x \leq 0,15$. Pour $0,20 \leq x \leq 0,33$ on observe plutôt, dans la même gamme d'énergie, une légère augmentation de R avec un minimum bien net autour de 4,5 eV. Ce minimum semble se déplacer vers les fortes énergies lorsque la tenuer en germanium décroît à partir de x = 0,33 .

Le point important dans ces résultats est donc la mise en évidence d'une première bande dont la largeur décroît lorsque la teneur en germanium croît mais dont le barycentre reste pratiquement fixe et centré autour de 3.5 eV. De plus, comme pour les limites d'absorption, le composé $GeSe_4$ marque une transition très nette dans l'évolution globale des spectres en fonction de x.

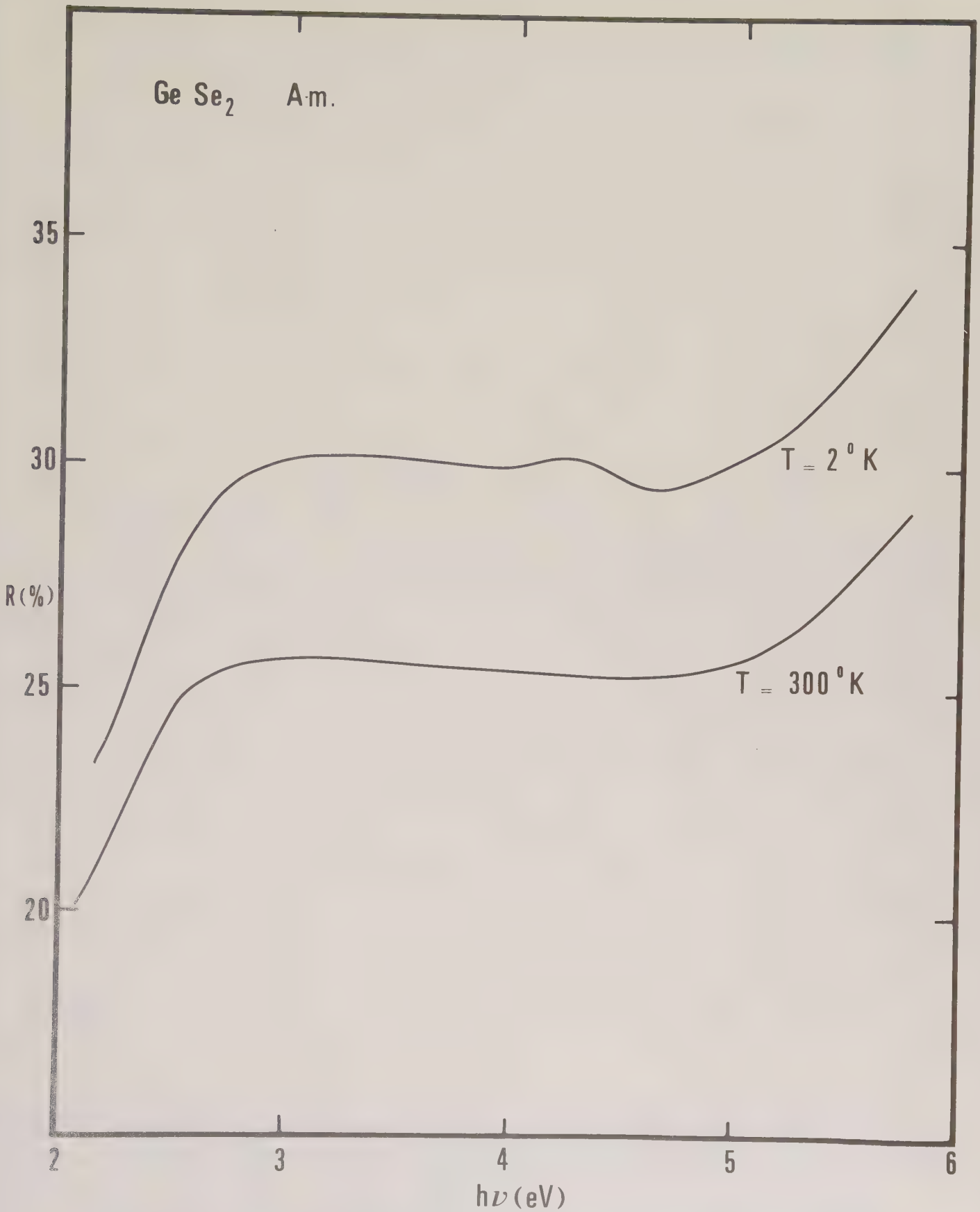


FIGURE 45 : Spectre de réflectivité de $GeSe_2$ amorphe à deux températures. A très basse température, le minimum centré autour de 4,6 eV est nettement marqué.

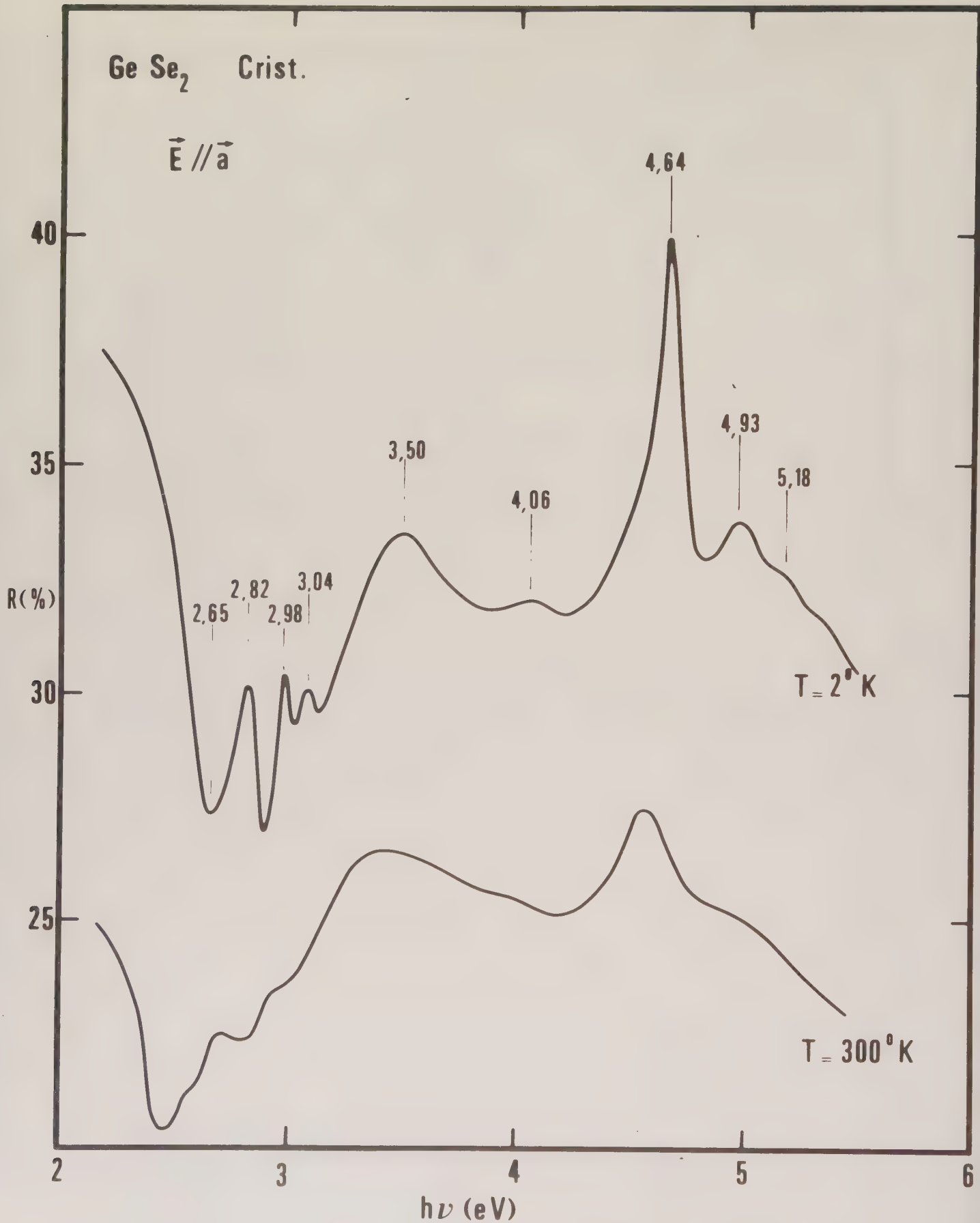


FIGURE 46 : Spectre de réflectivité de $GeSe_2$ monocristallin ($\vec{E}//\vec{a}$) à deux températures. A très basse température, les structures du spectre sont nettement résolues. Les accidents repérés sur ce spectre sont les plus reproductibles sur plusieurs échantillons. La décroissance du coefficient de réflexion R observée à basse énergie est due à la réflexion par la face arrière de l'échantillon.

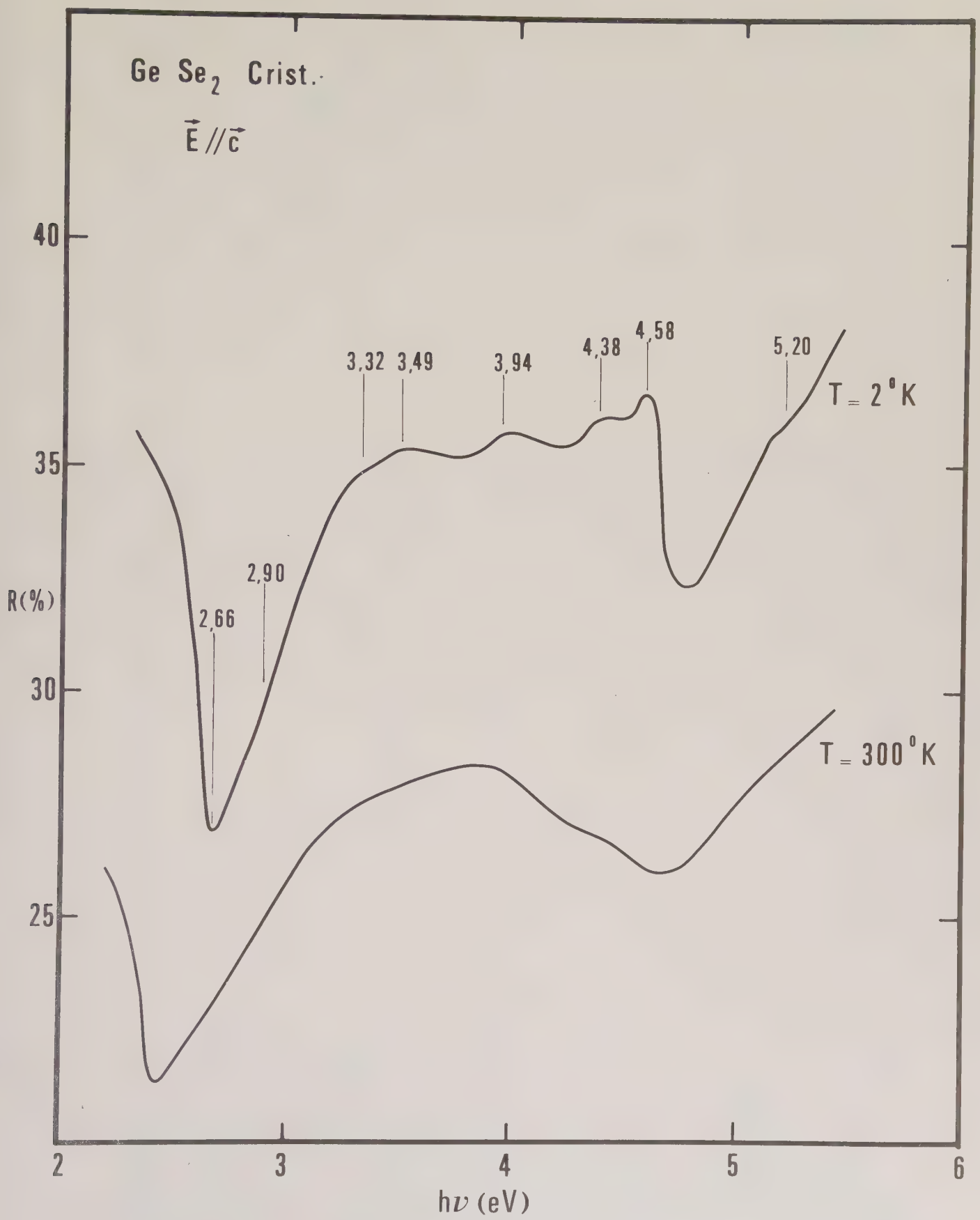


FIGURE 47 : Spectre de réflectivité de $GeSe_2$ monocristallin ($\vec{E}//\vec{c}$) à deux températures. Ce spectre est nettement différent de celui obtenu pour $\vec{E}//\vec{a}$ (fig. 46) Toutefois le seuil fondamental situé entre 2,8 eV et 3,0 eV et l'accident centré autour de 4,6 eV se retrouvent sur les deux spectres. Ici également, la décroissance de R observée à basse énergie est due à la réflexion par la face arrière de l'échantillon.

Sur les figures 45 , 46 , 47 nous donnons les courbes de réflectivité simple obtenues à deux températures (300°K et 2°K) dans $GeSe_2$ amorphe sans polarisation et dans $GeSe_2$ cristallin avec une incidence perpendiculaire au plan de clivage et les deux polarisations parallèles aux deux axes cristallins contenus dans le plan de clivage ($\vec{E} // \vec{a}$ et $\vec{E} // \vec{c}$) .

En moyenne le coefficient de réflexion R est du même ordre de grandeur dans le cristal et dans l'amorphe. Dans les deux cas l'abaissement de la température produit une augmentation de R.

Les spectres de $GeSe_2$ cristallin (Fig. 46, 47) commencent par une décroissance de R due simplement à la réflexion par la face arrière de l'échantillon qui diminue quand le milieu devient de plus en plus absorbant. A la température ambiante, par exemple, cette réflexion cesse à une énergie de photon de l'ordre de 2,45 eV, donc pour des coefficients d'absorption de l'ordre de 100 cm^{-1}. En fait ce minimum dépend de l'épaisseur de l'échantillon (dans notre cas l'épaisseur des échantillons est de l'ordre de 1 mm) d'où l'intérêt de travailler avec des échantillons d'épaisseur maximum afin de ne pas masquer le seuil fondamental par cette réflexion parasite.

Les caractéristiques essentielles de ces spectres sont les suivantes :

- Le seuil fondamental repéré par le coude entre 2.8 eV et 3 eV sur le spectre de $GeSe_2$ amorphe se retrouve, mais de façon plus structurée et dépendant de la polarisation, sur le spectre de $GeSe_2$ cristallin. Ce résultat est en accord avec notre étude de la limite d'absorption dans ces deux matériaux.

- Dans $GeSe_2$ cristallin entre 2,5 eV et 5,5 eV le coefficient de réflexion pour $\vec{E} // \vec{c}$ est légèrement plus grand et présente des structures moins prononcées que pour $\vec{E} // \vec{a}$. D'une façon générale les structures misent en évidence sur ces spectres dépendent fortement de la température et de la polarisation. Le premier accident très

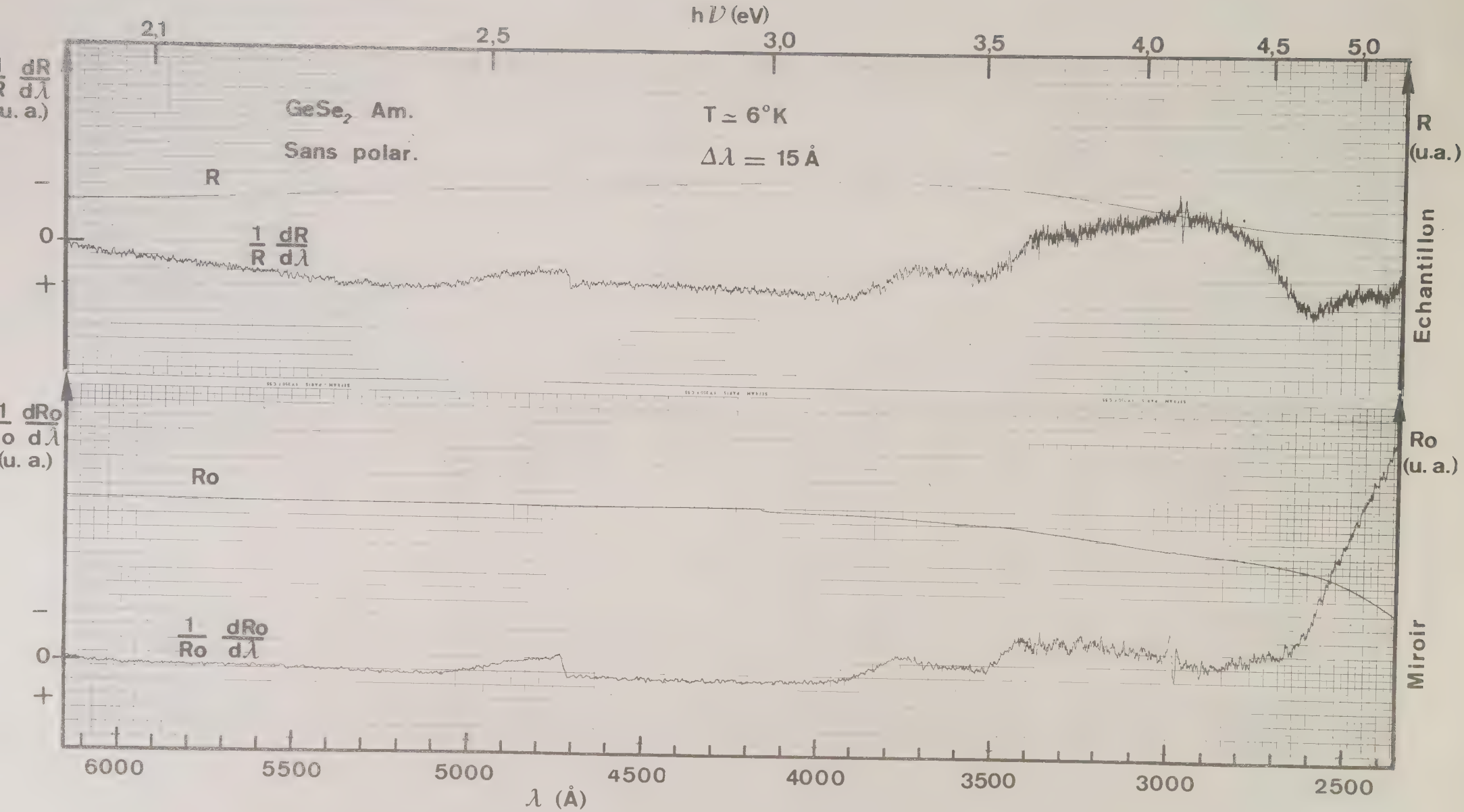


FIGURE 48 : Enregistrements expérimentaux des spectres de réflectivité simple et de réflectivité modulée en longueur d'onde de $GeSe_2$ amorphe et du miroir de référence. La structure centrée autour de 2700 Å est bien due à l'échantillon.

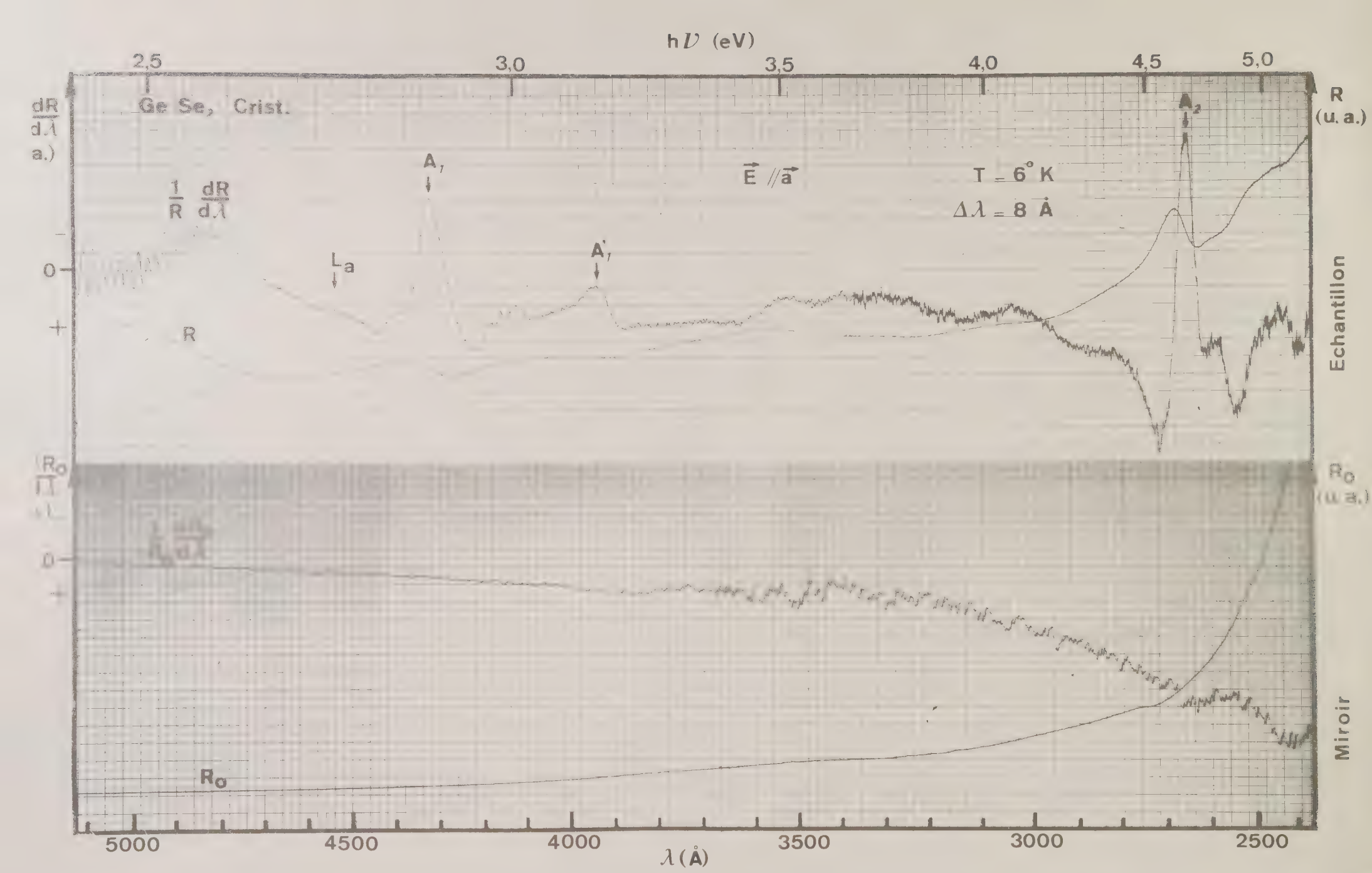


FIGURE 49 : Enregistrements expérimentaux des spectres de réflectivité simple et de réflectivité modulée en longueur d'onde de GeSe, cristallin ($\vec{E}//\vec{a}$) et du

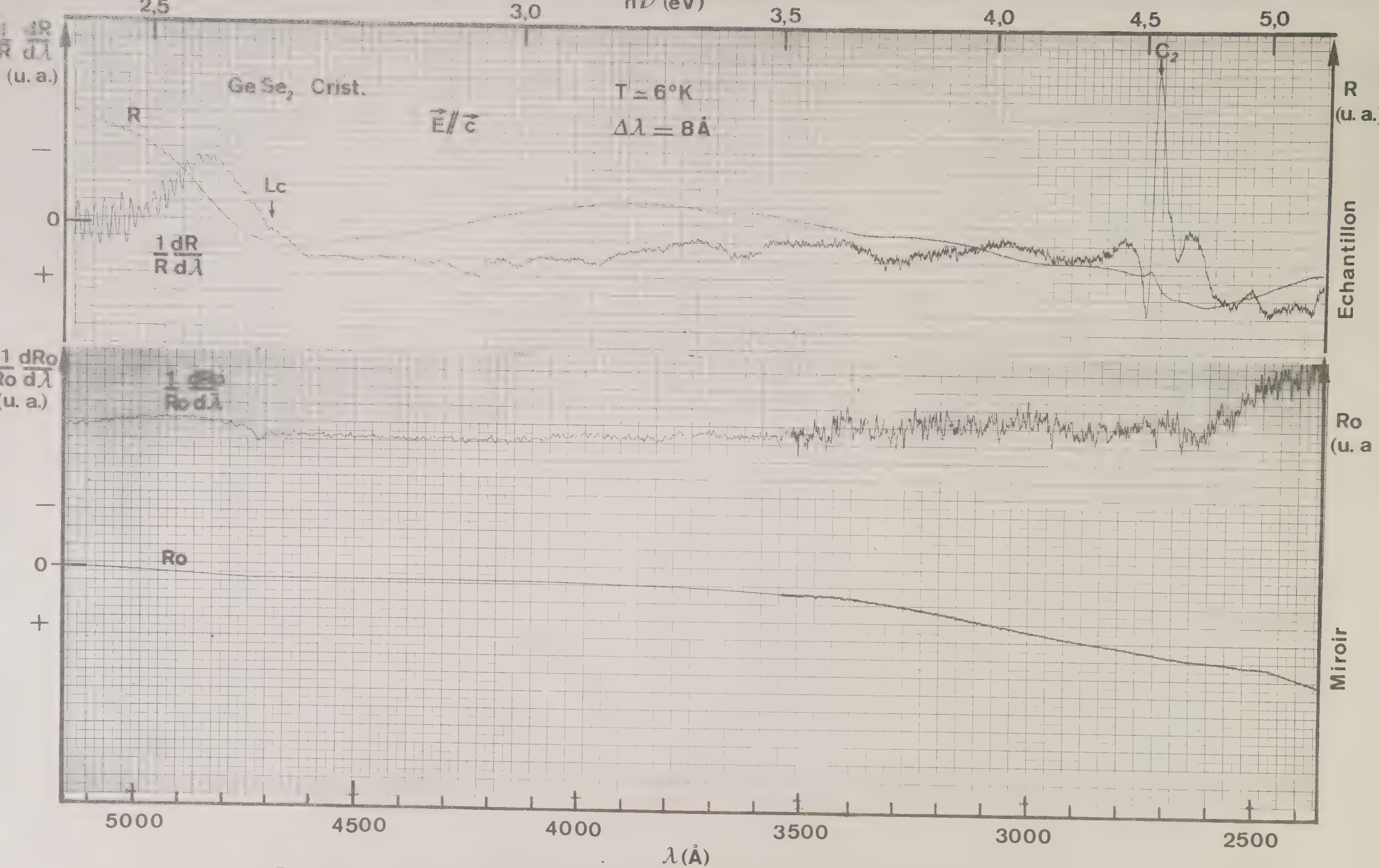


FIGURE 50 : Enregistrements expérimentaux des spectres de réflectivité simple et de réflectivité modulée en longueur d'onde de $GeSe_2$ cristallin ($\vec{E}//\vec{c}$) et du miroir de référence.

net situé autour de 2.8 eV n'existe que pour une polarisation ($\vec{E}$// $\vec{a}$) et est résolu en un triplet avec un déplacement de l'ordre de 200 meV vers les fortes énergies à basse température ; pour l'autre polarisation ($\vec{E}$// $\vec{c}$) on observe dans cette même gamme d'énergie une augmentation monotone de l'ordre de 25% du coefficient de réflexion, cette augmentation devenant plus rapide à basse température. Ce résultat corrobore celui déjà observé sur la limite d'absorption.

A la bande assez large centrée entre 3,5 eV et 4 eV pour $\vec{E}$// $\vec{a}$ correspond un plateau de réflectivité plus ou moins structuré (l'abaissement de la température fait apparaître de nouvelles structures) pour l'autre polarisation ($\vec{E}$// $\vec{c}$).

Le deuxième accident marquant sur ces spectres est situé autour de 4,6 eV. Cet accident est très accentué à basse température, et existe pour les deux polarisations à des énergies légèrement différentes. Tous les pics secondaires que l'on peut identifier surtout à basse température sont portés sur les figures 46 et 47. Ces structures sont caractéristiques des points critiques (singularité de Van-Hove) de la densité conjointe d'états pour des transitions interbandes.

- Dans $GeSe_2$ amorphe on retrouve la bande d'absorption centrée autour de 3,5 eV . Le coefficient de réflexion reste pratiquement constant entre 3 eV et 4.5 eV. L'allure globale du spectre de $GeSe_2$ cristallin, surtout pour $\vec{E}$// $\vec{c}$, est conservée dans le spectre de $GeSe_2$ amorphe. Cependant toutes les structures fines résultant des singularités associées aux points de haute symétrie de la zone de Brillouin dans les spectres de $GeSe_2$ cristallin s'estompent complètement dans le spectre de $GeSe_2$ amorphe,même à très basse température.

La réflectivité modulée nous permet de préciser davantage ces résultats. Nous présentons sur les figures 48 , 49 et 50 les enregistrements expérimentaux des spectres de réflectivité simple et de réflectivité modulée obtenus dans $GeSe_2$ amorphe sans polarisation et dans $GeSe_2$ cristallin avec les deux polarisations $\vec{E}$// $\vec{a}$ et $\vec{E}$// $\vec{c}$ à

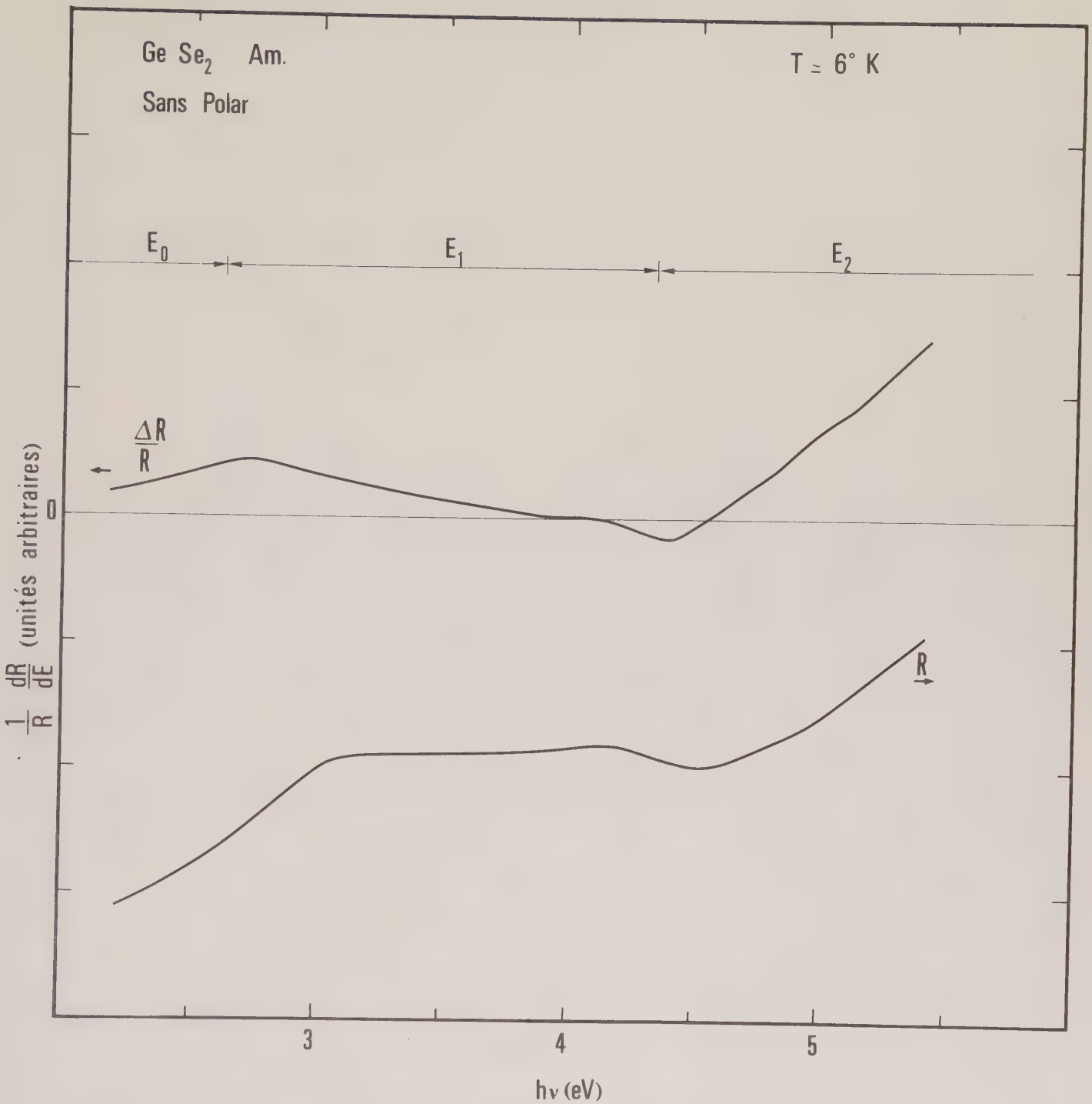


FIGURE 51 : Spectres de réflectivité et de réflectivité différentielle de $GeSe_2$ amorphe déduits de la figure 48.

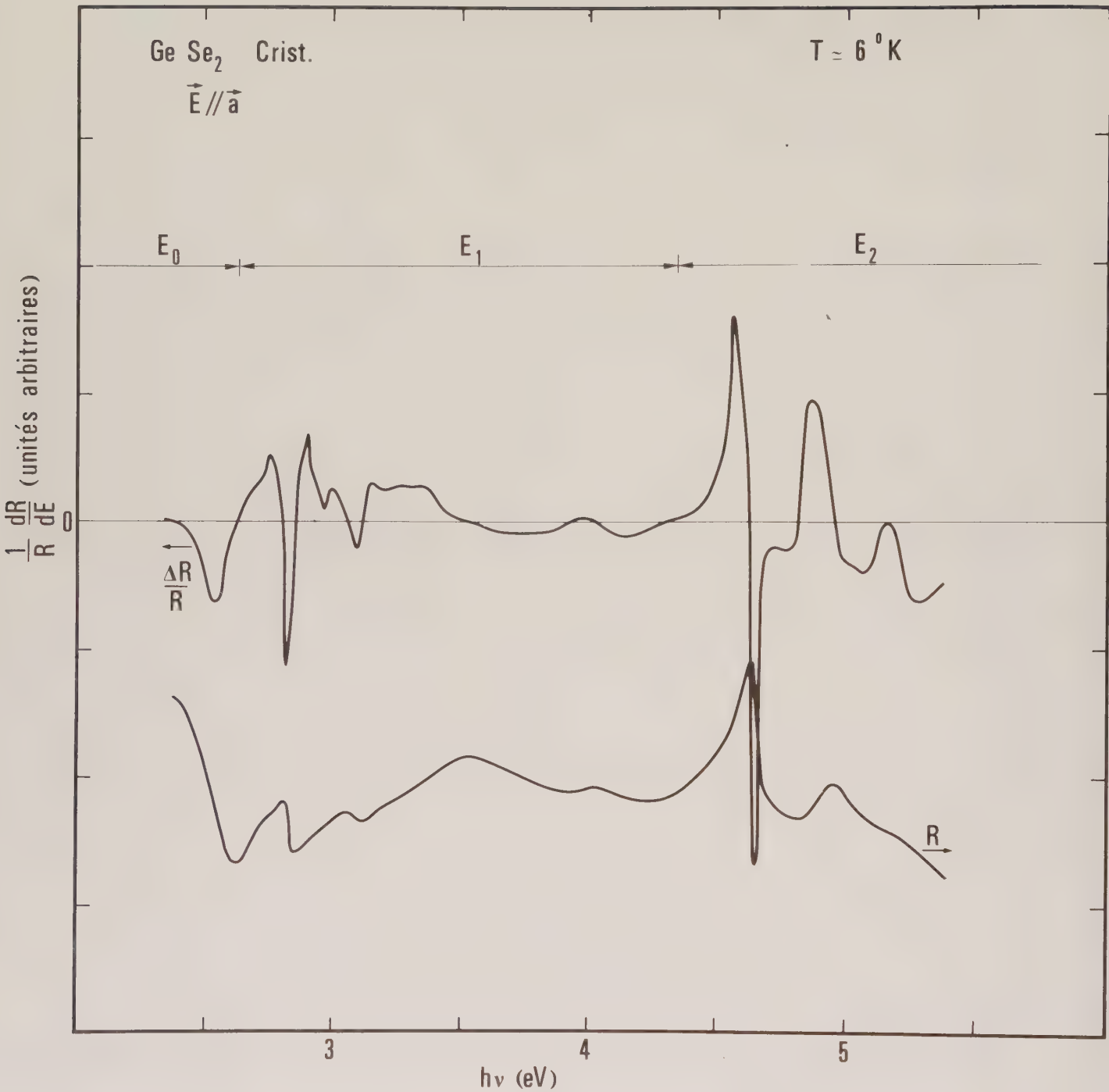


FIGURE 52 : Spectres de réflectivité et de réflectivité différentielle de $GeSe_2$ cristallin ($\vec{E}//\vec{a}$) déduits de la figure 49.

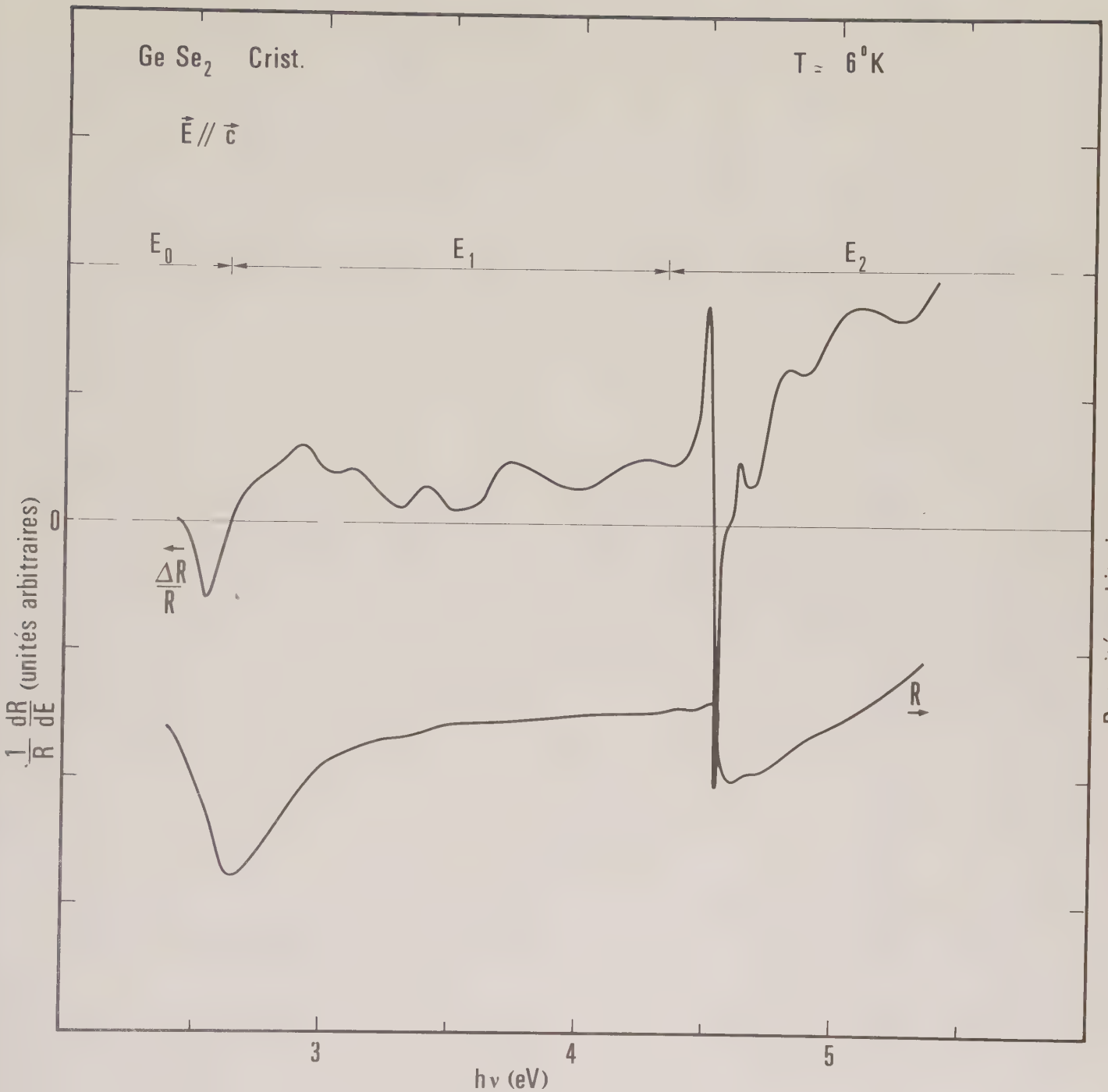


FIGURE 53 : Spectres de réflectivité et de réflectivité différentielle de $GeSe_2$ cristallin ($\vec{E}//\vec{c}$) déduits de la figure 50. Avec cette polarisation, on ne retrouve que l'accident à 4,6 eV.

une température d'environ 6°K. Dans chaque cas nous donnons également les enregistrements des spectres réalisés dans les mêmes conditions expérimentales (gain des amplis, profondeur de modulation, polarisation) à l'aide du miroir décrit précédemment. Ces derniers spectres nous servent comme référence pour la ligne de base. Il est à noter que sur les spectres de réflectivité modulée , d'une part pour des longueurs d'onde inférieures à 3500 Å (avec ou sans polarisation) il est nécessaire d'effectuer des corrections de la ligne de base, calculées à partir du spectre de référence, d'autre part autour de 4700 Å et autour de 3700 Å il apparaît,surtout aux fortes profondeurs de modulation , [Fig 48] des dérivées parasites qu'il est facile d'éliminer par simple superposition du spectre référence et du spectre mesure. Le zéro du spectre dérivé est déterminé en comparant les spectres de réflectivité simple et les spectres de réflectivité modulée dans les zones où les extrema du coefficient de réflexion sont bien marqués. D'une façon générale le zéro ainsi déterminé correspond bien (surtout entre 6000 Å et 3500 Å) à la ligne de base donnée par le miroir de référence. Compte tenu de ces considérations,les figures 51 , 52 et 53 donnent les spectres de réflectivité simple et leurs spectres dérivés déduits des enregistrements expérimentaux [Fig 48 , 49 , 50] dans $GeSe_2$ amorphe et $GeSe_2$ cristallin. Il faut noter que l'on retrouve les caractéristiques essentielles discutées précédemment.

Afin de simplifier la présentation des résultats,nous distinguons dans ces spectres trois domaines d'énergie E_0 , E_1 et E_2 délimités par les accidents les plus contrastés du spectre (celui autour de 2.8 eV et celui autour de 4.6 eV).

Le domaine E_0 correspond aux transitions près du seuil optique fondamental. Cette partie du spectre a été analysée en détail par l'étude de la limite d'absorption (paragraphe IV). Nous avons pu toutefois suivre ici son évolution en fonction de la température essentiellement dans le cas de $GeSe_2$ cristallin où la réflexion par la face arrière de l'échantillon produit un phénomène d'interférences

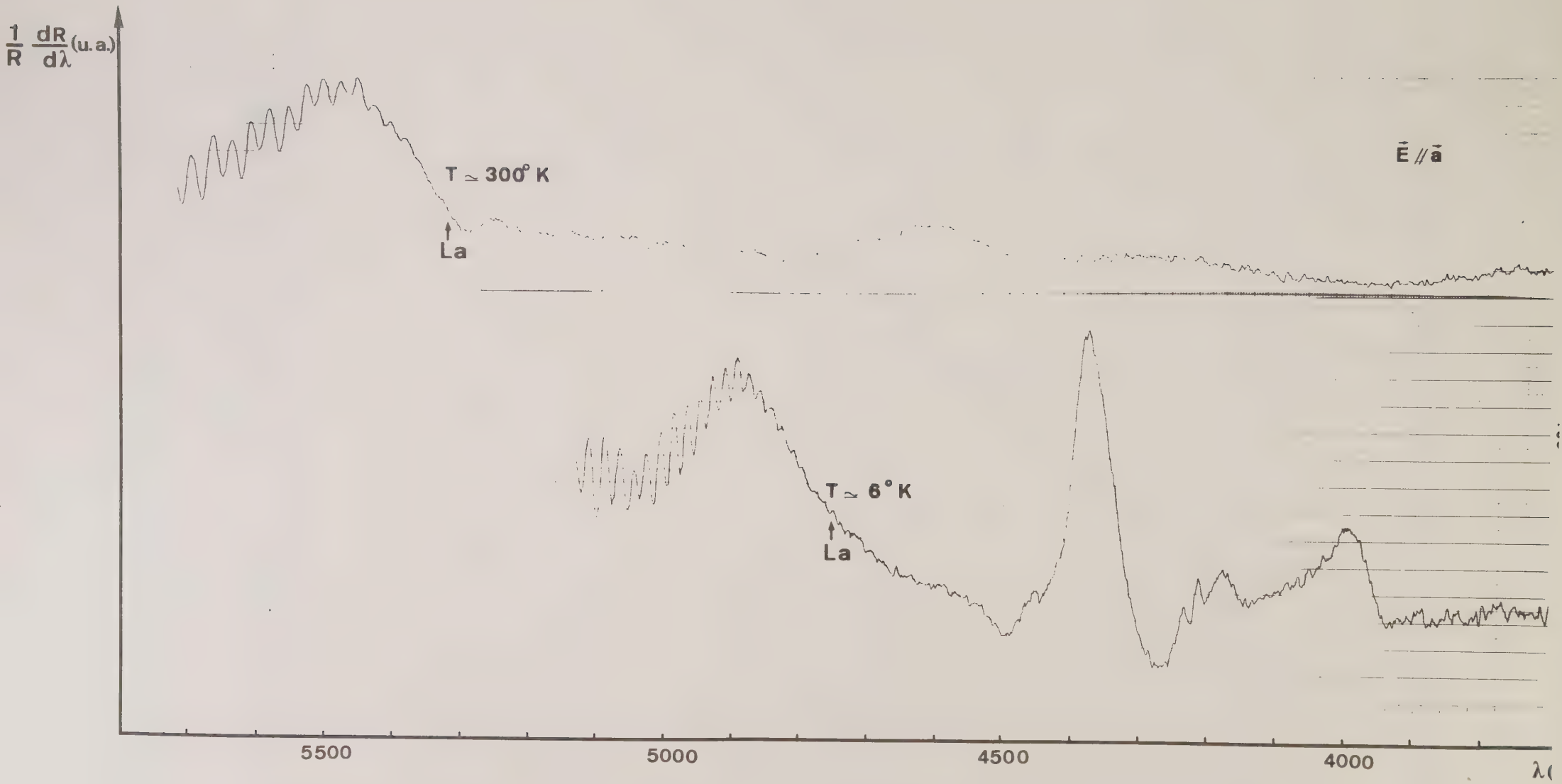


FIGURE 54 : Evolution du seuil fondamental noté L_a en fonction de la température. Pour des longueurs d'onde supérieures à L_a on observe des franges d'interférences dues à la réflexion par la face arrière de l'échantillon.

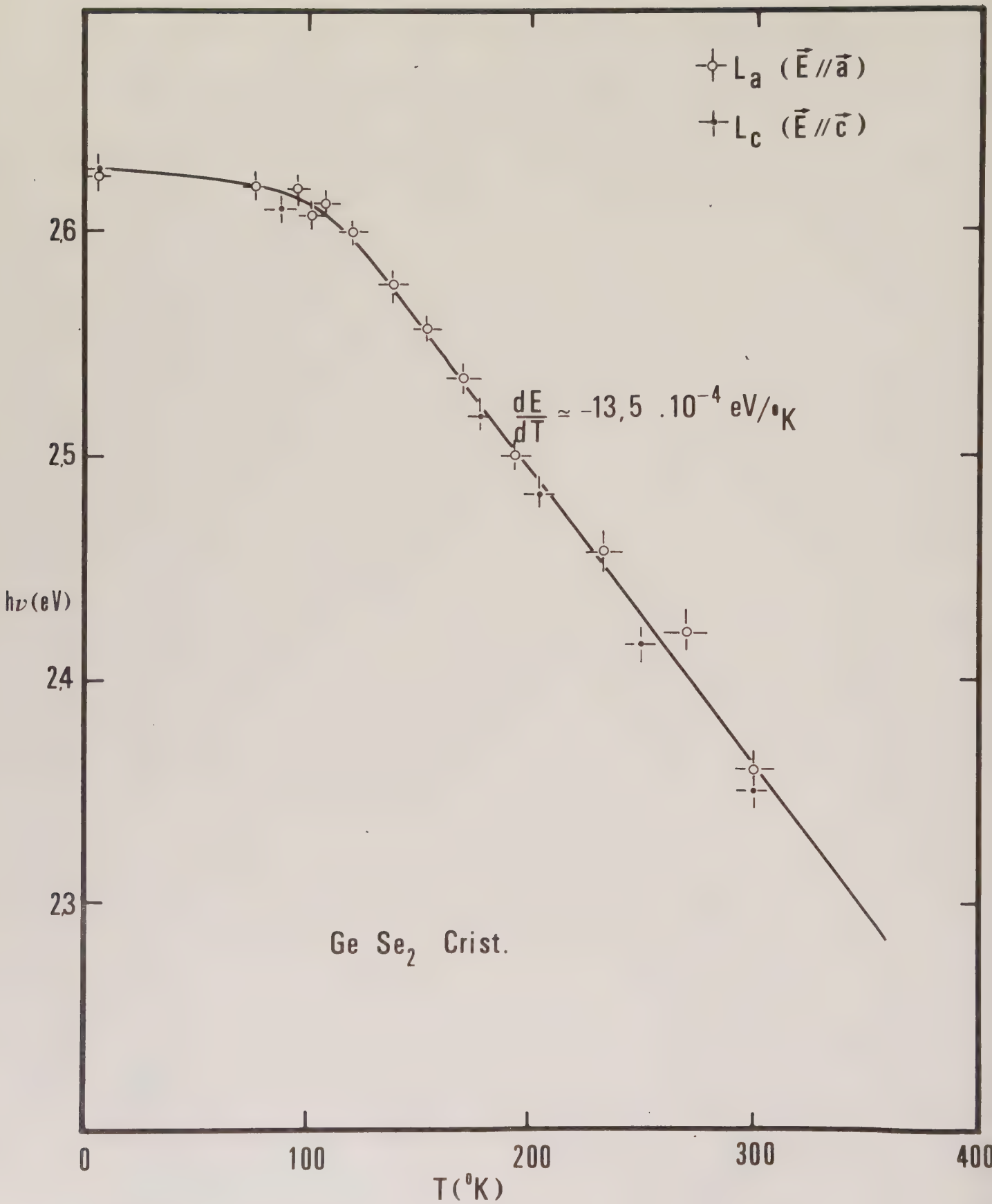


FIGURE 55 : Variation des énergies des transitions L_a et L_c (fig. 49, 50 et 54) en fonction de la température. De la partie linéaire on déduit un coefficient de température de $-13,5.10^{-4}$ eV/°K pour L_a et L_c.

nettement visible en réflectivité modulée [Fig 49 , 50] . Les indices déduits de ces franges d'interférences et de l'épaisseur de l'échantillon sont en accord avec nos mesures d'indices effectuées par transmission dans des échantillons minces (paragraphe III). Nous avons noté L_a pour $\vec{E} // \vec{a}$ [Fig 49] et L_c pour $\vec{E} // \vec{c}$ [Fig 50] les points du spectre où ces oscillations disparaissent. A partir de ces énergies la contribution au coefficient de réflexion par la face arrière devient pratiquement nulle. Les transitions caractérisées par L_a et L_c correspondent comme nous l'avons vu sur les spectres de réflectivité simple à des coefficients d'absorption de l'ordre de 100 cm^{-1}. Le dichroïsme parallèlement au plan de clivage n'est pas très marqué à ce niveau. La Fig. 54 donne un exemple de l'évolution de L_a en fonction de la température. Sur la figure 55 nous avons porté les énergies associées à L_a et L_c en fonction de la température. De la partie linéaire de cette courbe (pour des températures supérieures à 100°K) on déduit un coefficient de température de $-13.5\ 10^{-4}$ eV/°K . Cette valeur est en accord avec celle déterminée d'après les courbes d'isoabsorption [Fig 36,37]

Par opposition au domaine E_o, les domaines E_1 et E_2 correspondent à des transitions interbandes.

Le domaine E_1 est dominé par l'accident situé autour de 2.8 eV. Dans $GeSe_2$ cristallin avec $\vec{E} // \vec{c}$ et dans $GeSe_2$ amorphe, cet accident se traduit sur le coefficient de réflexion par un coude dont la dérivée ne fait pas apparaître de structure fine importante. Ceci confirme le caractère incertain des mécanismes d'absorption mis en évidence et discutés sur le coefficient d'absorption pour cette même polarisation. Dans le cas du cristal on peut comprendre ce comportement comme étant dû à des transitions mettant en jeu une grande partie de la zone de Brillouin ce qui n'est pas contradictoire avec la similitude observée dans $GeSe_2$ amorphe.

Par contre dans $GeSe_2$ cristallin avec $\vec{E} // \vec{a}$, cet accident se manifeste par des variations brutales du coefficient de réflexion. Ces variations sont considérablement amplifiées sur le spectre dérivé. La figure 56 montre l'évolution en fonction de la température de cette structure. A très basse

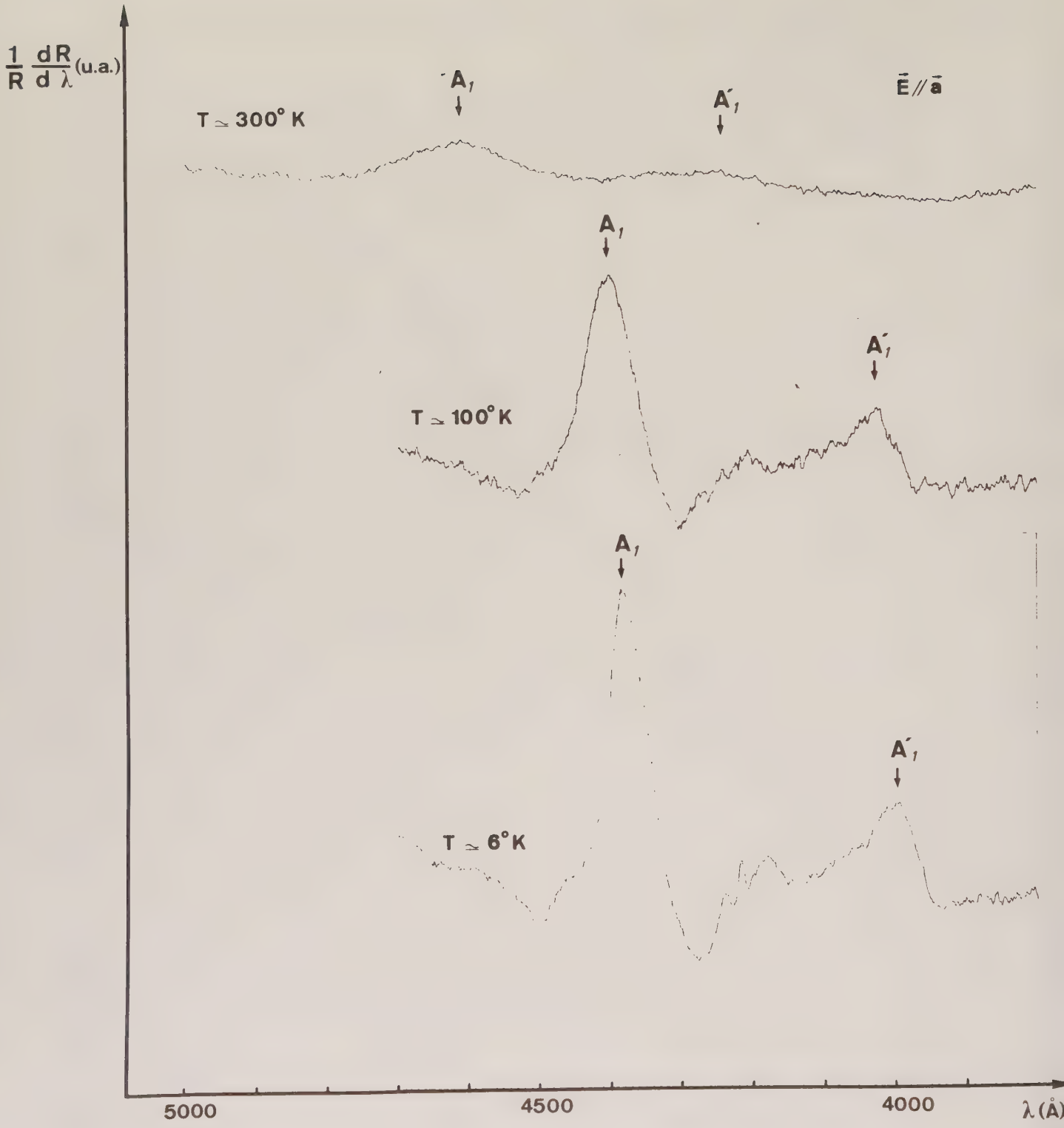


FIGURE 56 : Evolution des accidents A_1 et A'_1 en fonction de la température.

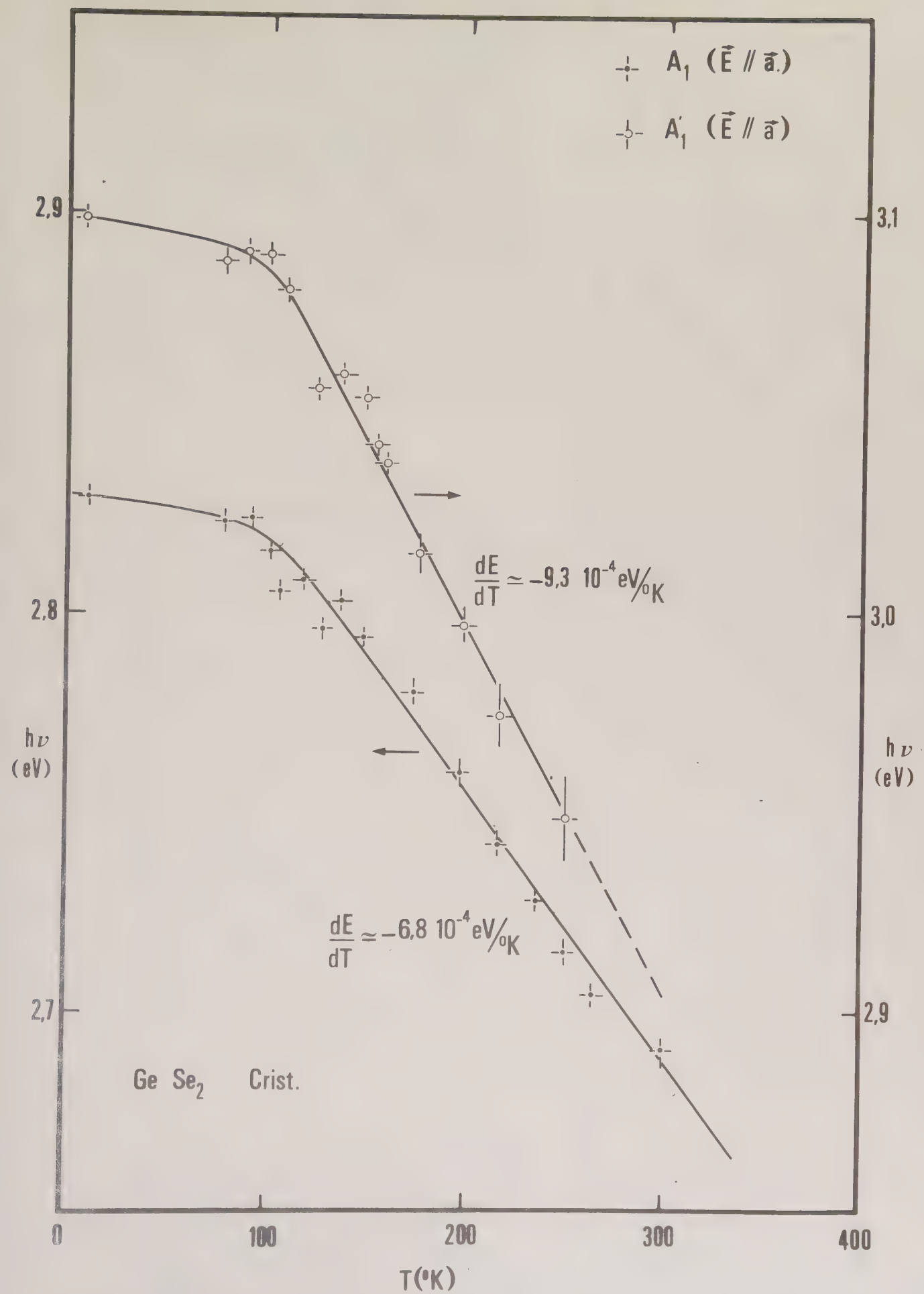


FIGURE 57 : Variation des énergies des transitions A_1 et A'_1 (fig. 56) en fonction de la température. Des parties linéaires on déduit des coefficients de température pour A_1 de $-6{,}8.10^{-4}$ eV/°K et pour A'_1 de $-9{,}3.10^{-4}$ eV/°K.

température on peut identifier jusqu'à trois pics ce qui est en accord avec les résultats de réflectivité simple obtenus à 2°K. Nous avons noté A_1 et A'_1 les pics extrêmes de cette structure qui sont encore visibles même à la température ambiante. Sur la figure 57 nous avons reporté la variation en fonction de la température des énergies associées aux transitions A_1 et A'_1 . De la partie linéaire de ces courbes (pour des températures supérieures à 100°K) on déduit des coefficients de température différents pour A_1 et A'_1 (on trouve pour A_1 $-6.8\ 10^{-4}$ eV/°K et pour A'_1 $-9.3\ 10^{-4}$ eV/°K).

Il serait intéressant de définir la nature de ces transitions dont la séparation en énergie (de l'ordre de 270 meV à 0°K) est une fonction décroissante de la température. Il faut noter que l'extrapolation de $A_1(T)$ à 0° donne une énergie de (2,829 ± 0,004). Cette valeur est cohérente avec celle déduite de la limite d'absorption à partir de la loi d'Urbach qui suppose une interaction exciton-phonon (2.83 ± 0.03) eV. En effet le comportement du pic A_1 est compatible dans une certaine mesure avec le caractère excitonique supposé de cette transition : il décroît en amplitude et s'élargit quand la température augmente [Fig 56] . D'une façon générale les spectres de réflectivité et de réflectivité modulée mélangent pour un point critique donné de la densité conjointe d'états des structures liées à ε_1 et ε_2 (partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique) ces structures pouvant de plus être affectées par des effets excitoniques [111] . La décomposition des spectres en pics élémentaires ne peut se faire qu'au moyen des transformations de Kramers-Kronig, ce qu'il n'est pas raisonnable de faire ici étant donné la gamme spectrale couverte par nos expériences. Toutefois le fait d'observer une structure à la même energie dans le spectre d'absorption indique bien que cette structure est liée en grande partie à un mécanisme d'absorption (ε_2).

Le domaine E_2 est dominé par l'accident autour de 4.6 eV que l'on observe aussi bien dans $GeSe_2$ cristallin avec les deux polarisations que dans $GeSe_2$ amorphe. La figure 58 montre l'évolution en fonction de la température de cet accident dans $GeSe_2$ cristallin pour $\vec{E} // \vec{a}$ et pour $\vec{E} // \vec{c}$. Ces pics que l'on a noté A_2 ($\vec{E} // \vec{a}$) et C_2($\vec{E} // \vec{c}$)

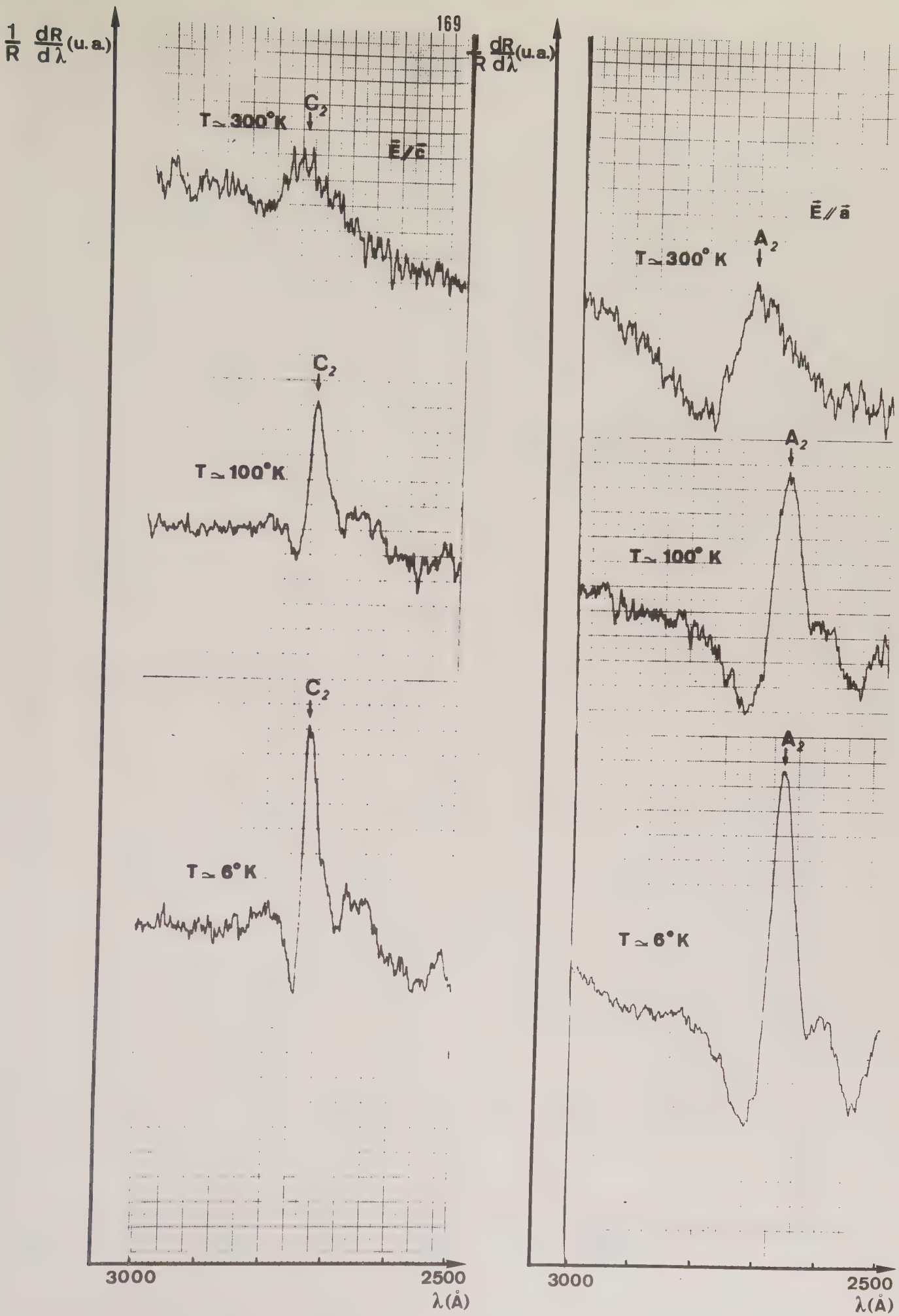


FIGURE 58 : Evolution des accidents A_2 et C_2 en fonction de la température.

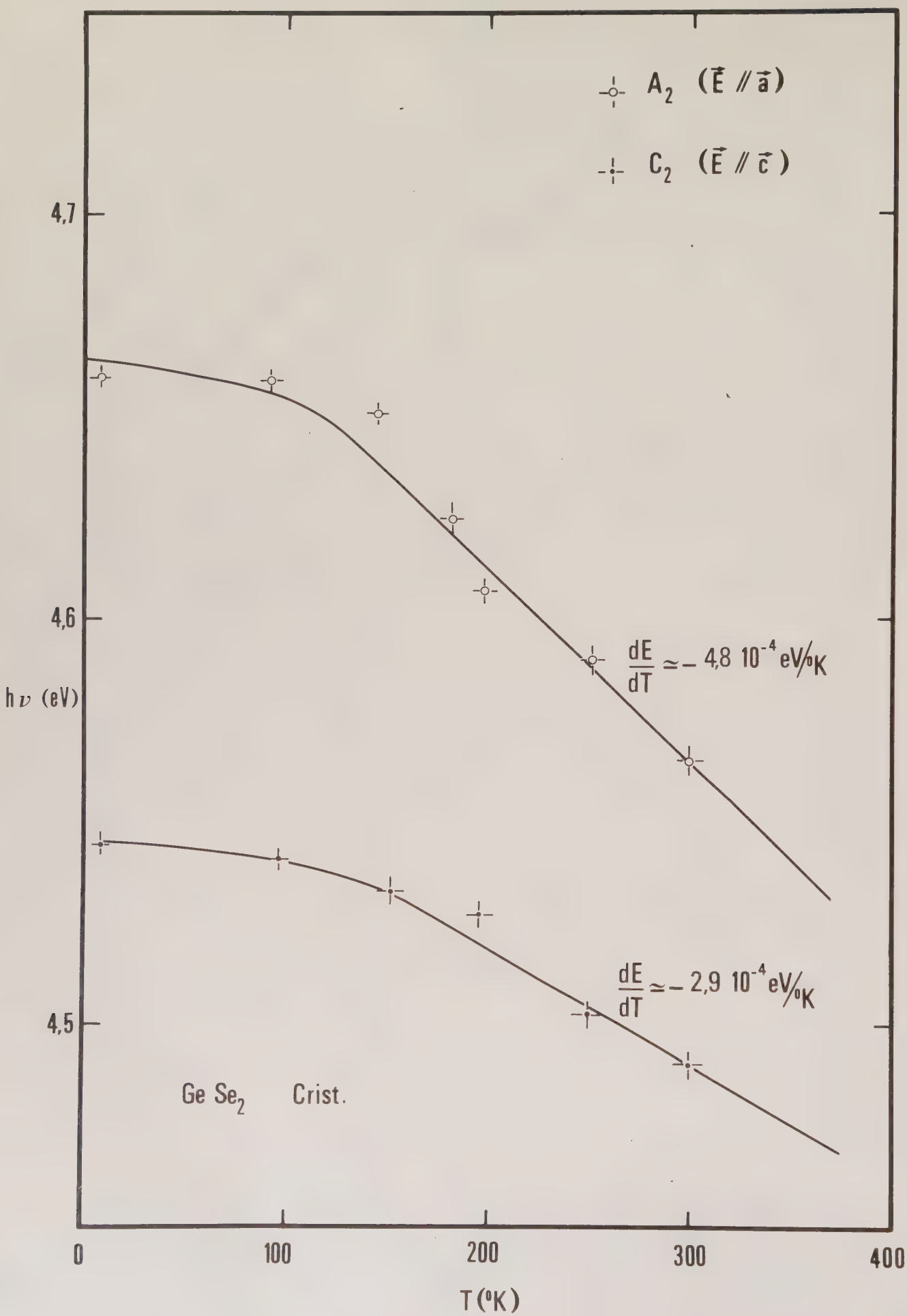


FIGURE 59 : Variation des énergies des transitions A_2 et C_2 (fig. 58) en fonction de la température. Des parties linéaires, on déduit des coefficients de température pour A_2 de $-4{,}8.10^{-4}$ eV/°K et pour C_2 de $-2{,}9.10^{-4}$ eV/°K.

ont la même allure. Sur la figure 59 nous avons reporté les énergies associées aux transitions A_2 et C_2 en fonction de la température. Les coefficients de température déduits des parties linéaires sont de $-4.8\ 10^{-4}$ eV/°K pour A_2 et de $-2.9\ 10^{-4}$ eV/°K pour C_2 . L'extrapolation à 0°K de $A_2(T)$ et $C_2(T)$ donne une énergie de (4.665 ± 0.005) eV pour A_2 et une énergie de (4.545 ± 0.005) eV pour C_2 .

Ce résultat pose également ici un problème intéressant concernant la nature de ces transitions qui n'ont pas le même coefficient de température et n'obéissent pas aux mêmes règles de sélection. Par ailleurs la comparaison des coefficients de température montre que les transitions associées à A_2 et C_2 ne sont pas de même nature que celles associées à A_1 et A'_1 . Il faut rappeler que l'analyse de la dispersion des indices dans le modèle à deux oscillateurs donne un oscillateur centré autour de 5 eV. Bien qu'il soit nécessaire de maintenir une certaine réserve sur l'analyse des résultats d'indices dans ce modèle,on peut en retenir toutefois qu'elle fournit une indication sur le fait que A_2 et C_2 marquent le démarrage d'un nouveau mécanisme d'absorption.

Dans $GeSe_2$ amorphe la structure autour de 4.6 eV déjà signalée sur le spectre de réflectivité simple à 2°K se retrouve de façon nette sur le spectre dérivé [Fig 48] . Nous avons pu préciser davantage l'existence de cette structure en prenant des conditions expérimentales optimales (poli chimique de la surface de l'échantillon, profondeur de modulation, gain de la chaîne d'amplification du signal). La figure 60 présente le résultat expérimental obtenu à 6°K. Bien que la ligne de base donnée par le miroir de référence ne soit pas parfaite dans cette partie du spectre, le signal observé entre 4.50 eV et 4.75 eV est bien caractéristique de $GeSe_2$ amorphe. Etant donnée la largeur de cette structure il n'est pas possible de suivre avec beaucoup de précision son évolution en fonction de la température.

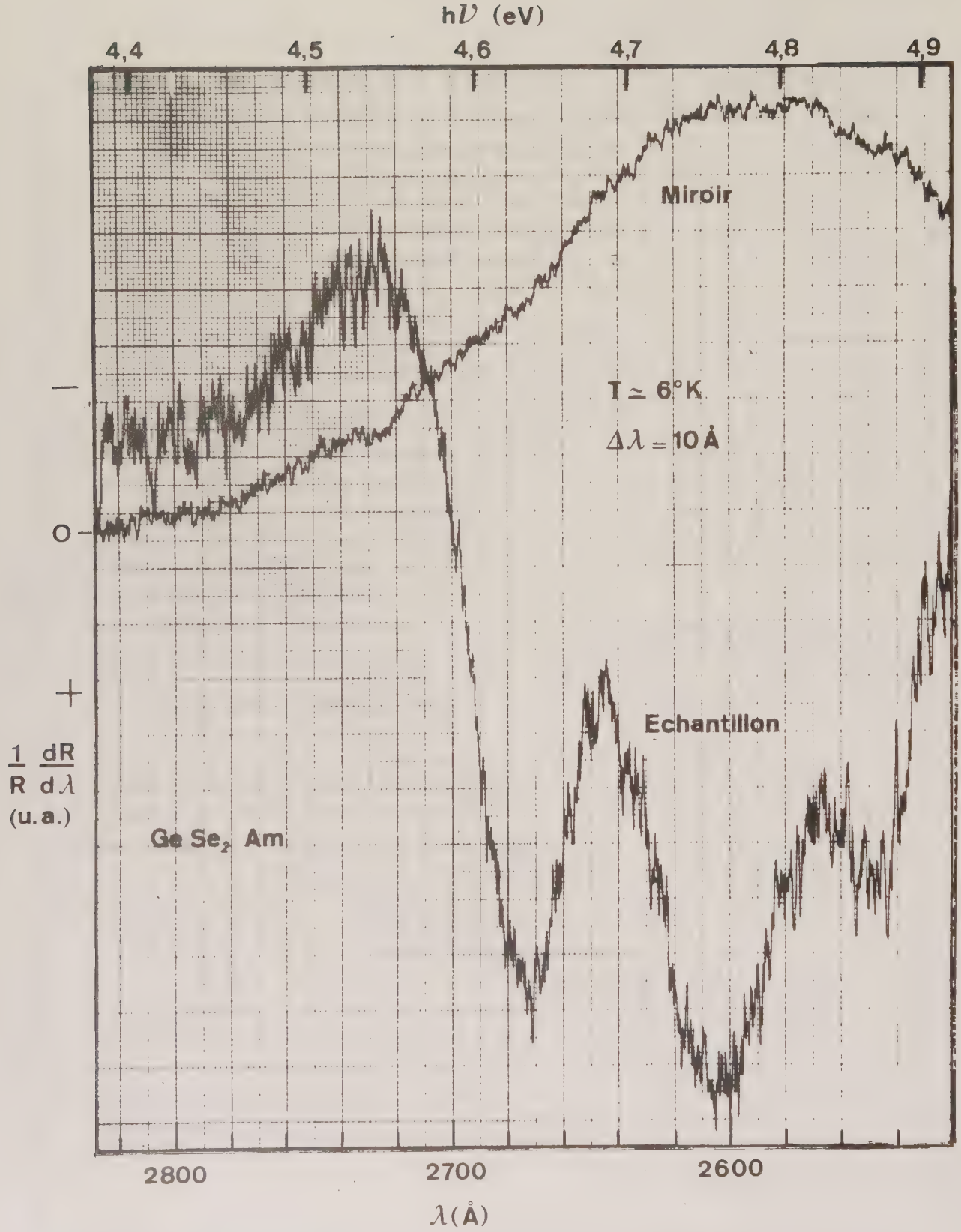


FIGURE 60 : Spectres expérimentaux de réflectivité modulée en longueur d'onde de $GeSe_2$ amorphe et du miroir de référence. L'échantillon utilisé possède des surfaces polies par attaque chimique. La structure du spectre situé autour de 2700 Å (4,6 eV) est nettement mise en évidence.

- Analyse des résultats -

Dans le chapitre I nous avons montré qu'il existe une grande similitude (position des principaux pics et leur évolution en fonction de la température) entre les résultats de réflectivité de SOBOLEV et al [30] dans $GeSe_2$ cristallin, phase décrite dans la littérature [$GeSe_2$(I)] et les nôtres concernant le $GeSe_2$ cristallin phase C.N.E.T. [$GeSe_2$(II)] . Nous avons également indiqué qu'à ce stade il n'est pas possible de pousser plus loin la comparaison entre ces deux variétés cristallines étant donné le caractère succint et imprécis de la référence précitée.

L'ambiguité principale dans l'interprétation d'un spectre de réflectivité vient du fait que les singularités observées ne donnent que la valeur absolue de l'énergie des transitions électroniques ($h\nu = E_c - E_v$) mais ne donnent ni le niveau de départ ni le niveau d'arrivée (convolution des densités d'états de la bande de valence et de la bande de conduction). Il faut donc identifier au moins un de ces niveaux avant de pouvoir attribuer les transitions mises en évidence. Ceci ne peut se faire sans le support d'un calcul précis de structure de bande [114] . Dans l'état actuel de notre connaissance de $GeSe_2$ cristallin (Chapitre I) il est pratiquement exclu de pouvoir disposer d'un tel calcul. Même si ultérieurement la structure cristalline est déterminée (groupe d'espace et groupe ponctuel) toute prévision des spectres reste illusoire étant donné la complexité du problème : la maille élémentaire est constituée de 48 atomes (Chapitre I). Le grand nombre d'accidents sur les spectres illustre bien la difficulté du problème.

Devant admettre de restreindre nos ambitions, nous tenterons seulement de dégager de ces résultats les propriétés liées à l'ordre à courte distance par rapport à celles liées à l'ordre à grande distance. Toutes les structures fines des spectres que l'on a considérées comme résultant des

singularités associées aux points de haute symétrie de la zone de Brillouin dans $GeSe_2$ cristallin disparaissent complètement en l'absence d'ordre à grande distance dans les spectres de $GeSe_2$ amorphe. Cependant il y a des accidents qui persistent même en l'absence d'ordre à grande distance. Le premier accident est caractéristique du seuil fondamental optique. Ce dernier donne la largeur de la bande interdite (gap) dont l'existence est essentiellement liée à l'ordre à courte distance comme le montre l'évolution des spectres en fonction de la composition. Nous avons vu par ailleurs que la perturbation de l'ordre à grande distance dans $GeSe_2$ amorphe par rapport à $GeSe_2$ cristallin se traduit par une différence dans la dépendance spectrale de la limite d'absorption, mais que pratiquement la première transition directe rencontrée dans le cristal se retrouve dans l'amorphe. Le deuxième accident est caractérisé par la structure autour de 4.6 eV précédant l'augmentation sensible du coefficient de réflexion. Dans $GeSe_2$ cristallin nous avons attribué cette singularité du spectre à l'apparition très probable d'un nouveau processus d'absorption. L'insensibilité de cet accident à l'ordre à grande distance (puisqu'on le retrouve dans $GeSe_2$ amorphe et même dans les composés Ge_xSe_{1-x} pour $0.20 \lesssim x \lesssim 1/3$) suggère que ce processus d'absorption est associé au démarrage de transitions électroniques à partir d'une bande de valence plus profonde : les électrons dans une telle bande profonde sont en effet fortement liés et donc relativement indifférents à la présence ou à l'absence d'ordre à grande distance. Notons enfin que la largeur de la bande d'absorption, délimitée par ces deux accidents et centrée autour de 3.5 eV, est pratiquement la même dans $GeSe_2$ cristallin, $GeSe_2$ amorphe et les composés amorphes Ge_xSe_{1-x} pour $0.20 \lesssim x \lesssim 1.3$.

La configuration électronique de la couche externe de l'atome de germanium est s^2p^2 celle de l'atome de sélénium est s^2p^4. Dans $GeSe_2$ le nombre moyen d'électrons sp par atome est 5.3 ($\frac{4 + 2 \times 6}{1 + 2}$). Les électrons de valence responsables des propriétés optiques jusqu'à une vingtaine d'électrons-volts (niveau s du sélénium) se trouvent donc dans des

bandes formées par les niveaux sp . L'existence d'une séparation énergétique créant une distinction dans ces états peut être justifiée par référence à des résultats bien établis (115,116). Dans les composés tetraèdriques,comme le germanium,tous les électrons de valence sp participent à des liaisons covalentes qui assurent la cohésion du réseau à trois dimensions. Dans ce cas,sur le spectre d'absorption la bande structurée centrée autour de 4.5 eV qui apparait pour le germanium cristallin est modidifiée en une bande unique dont le maximum est situé autour de 2.5 eV pour le germanium amorphe [63 , 64]. Par contre,dans le sélénium,la coordinance des atomes est deux ; une partie seulement des électrons sp participe aux liaisons covalentes ; l'autre partie forme des doublets libres probablement responsables de l'interaction entre unité structurales (chaînes dans le sélénium trigonal, anneaux Se_8 dans le sélénium monoclinique). Dans ce cas,le spectre d'absorption du sélénium amorphe possède deux bandes centrées autour de 4 eV et de 8 eV. Ces deux bandes existent aussi dans le spectre du sélénium trigonal mais pas avec la même forme ni la même intensité (63, 64).

Au Chapitre II nous avons montré que dans les composés amorphes Ge_xSe_{1-x} ($0 \leq x \leq 1/3$) et dans $GeSe_2$ cristallin la coordin nce des atomes de germanium et des atomes de sélénium est respectivement de 4 et 2 . Chaque atome de germanium établit quatre liaisons avec les quatre proches sélénium, chaque atome de sélénium n'en établit que deux. Il apparaît donc que,dans $GeSe_2$,les 5.3 électrons de valence ne participent que pour moitié aux liaisons covalentes, l'autre moitié reste essentiellement centrée autour de l'atome de sélénium et ne contribue à aucune liaison à caractère purement covalent (doublets libres). De plus un de ces doublets libres peut être formé d'électrons à caractère p pur. Du point de vue énergétique,la bande associée à ces électrons est située entre la bande liante et la bande antiliante issues de la liaison covalente Se-Ge.

Ainsi décrite la structure de bande (en densité d'états) dans $GeSe_2$ présente une grande similitude avec celle dans le sélénium monoélément. Ceci est compatible avec le caractère moléculaire de $GeSe_2$ cristallin (forte dépendance des spectres optiques en fonction de la polarisation,forte biréfringence

perpendiculairement au plan de clivage). Dans ce modèle, la bande d'absorption centrée autour de 3.5 eV correspond à des transitions dont l'état initial et l'état final sont situés respectivement dans la bande doublet libre et la bande antiliante. Le démarrage d'un nouveau processus d'absorption à partir de 4.6 eV correspond à des transitions issues de la bande liante. Cette interprétation associant les propriétés optiques à une densité d'états formée d'une bande liante, d'une bande doublet-libre et d'une bande antiliante est compatible avec le fait que :

- Les deux seuils (2.8 eV et 4.6 eV) existent aussi bien dans $GeSe_2$ cristallin que dans $GeSe_2$ amorphe.

- Le seuil fondamental (limite d'absorption) est corrélé en grande partie à l'environnement local autour des atomes de sélénium.

- La singularité des spectres attribuée au deuxième seuil est liée à la présence de germanium. Cet accident n'existe pas dans le sélénium amorphe, et apparait de façon nette pour des teneurs en germanium supérieures à 15 %.

Le schéma de structure électronique proposé ici sera justifié et discuté plus en détail dans le Chapitre IV.

D - Conclusion -

D'une part les mesures de réflectivité nous ont permis de confirmer les résultats obtenus en limite d'absorption (transmission dans des échantillons minces de $GeSe_2$ cristallin) ainsi que l'analyse de la dispersion des indices dans $GeSe_2$ cristallin et $GeSe_2$ amorphe.

D'autre part les caractéristiques principales des spectres de réflectivité dans les composés amorphes Ge_xSe_{1-x} ($0 \leq x \leq 1/3$) et dans $GeSe_2$ cristallin sont interpretées dans un modèle indépendant de la structure cristalline (ordre à grande distance) et ne faisant intervenir que la configuration électronique locale autour de chaque atome. Ce modèle est cohérent avec l'évolution en fonction de la composition (teneur en germanium) de l'ensemble des propriétés optiques étudiées. Nous discuterons ce dernier point au Chapitre IV.

VI - CONCLUSIONS GENERALES SUR LES PROPRIETES OPTIQUES -

A notre connaissance aucune étude systématique de ce genre n'a jamais été entreprise sur un système reliant les propriétés des mélanges amorphes répartis sur une large gamme de composition, à celles du composé cristallin stable de ce système, peut être à cause du grand nombre d'échantillons et de mesures qu'elle exige. Dans cette étude nous apportons une contribution à la connaissance, jusque là presque inexistante, des propriétés optiques des composés amorphes Ge_xSe_{1-x} ($0 \leq x \leq 1/3$) et de $GeSe_2$ cristallin phase C.N.E.T. dans la zone de transparence au voisinage de la bande interdite et dans le domaine des transitions interbandes jusqu'à 6 eV. A partir de ces mesures nous avons pu mettre en évidence les caractéristiques principales de la structure électronique dans ces composés (singularités importantes de celle-ci dans la gamme spectrale étudiée).

Rappelons brièvement les principaux résultats obtenus :

Les indices de réfraction à 1,06µ , bien que corrélés à l'ordre local, varient très peu (4 %) avec x pour $0 \leq x \leq 1/3$. Ceci peut certainement être relié à l'existence d'une bande d'absorption centrée autour de 3.5 eV dans les spectres de réflectivité de tous ces composés.

La dispersion des indices loin des limites de transparence dans $GeSe_2$ cristallin et $GeSe_2$ amorphe est due à des transitions situées à une énergie (3 eV à 4 eV) sensiblement supérieure au seuil fondamental (2.8 eV environ). Ceci est confirmé par le fait que les coefficients de température de ces transitions ($-5\ 10^{-4}$ eV/°K à $-7\ 10^{-4}$ eV/°K) sont inférieures à ceux des limites de transparence ($-10\ 10^{-4}$ eV/°K à $-13\ 10^{-4}$ eV/°K) mais voisins de ceux ($-6\ 10^{-4}$ eV/°K à $-9\ 10^{-4}$ eV/°K) des premières transitions interbandes (2.8 eV à 3.2 eV) mises en évidence essentiellement dans $GeSe_2$ cristallin pour $\vec{E} // \vec{a}$.

L'évolution des limites d'absorption en fonction de x est étroitement liée à l'ordre local. (Ce dernier résultat associé aux résultats de diffusion Raman (Chapitre II) ont fait l'objet d'une publication en collaboration avec P. TRONC , A. BRENAC , C. SEBENNE [Ref 41]). La première transition directe rencontrée dans $GeSe_2$ cristallin semble maintenue dans $GeSe_2$ amorphe. Si on garde la même interprétation pour cette transition, il faut justifier le déplacement (300 meV à 500 meV) vers les faibles énergies de la limite d'absorption quand on passe de $GeSe_2$ cristallin à $GeSe_2$ amorphe ; pour cela on fait appel à une diffusion due à une perturbation de l'environnement local . L'étude en fonction de la température met en évidence que cette diffusion dans $GeSe_2$ amorphe masque complètement l'effet d'élargissement par la température (diffusion par les phonons), ce dernier étant prépondérant dans $GeSe_2$ cristallin (Queue d'Urbach).

Sur les spectres de réflectivité, il apparaît que l'ordre à grande distance se traduit par des structures fines spécifiques de points particuliers de la zone de Brillouin ; cependant les seuils principaux (2.8 eV et 4.6 eV) sont maintenus même en l'absence d'ordre à grande distance. L'interprétation de ce résultat est faite essentiellement en considérant les transitions électroniques issues du groupe de niveaux de valence (correspondant à des types de liaisons identiques) vers des groupes de niveaux de conduction de même nature. Malgré la naïveté de cette approche, elle présente le mérite d'être cohérente avec l'ensemble des propriétés optiques. Ceci est qualitativement compris par le fait que, d'une part, le caractère moléculaire dans ces composés est très marqué (spectre Raman), d'autre part, l'environnement local est relativement peu modifié dans la gamme de composition étudiée (coordinance des différents atomes, distances interatomiques, densité). Cet ordre à courte distance semble déterminer en premier les propriétés optiques fondamentales.

Ces résultats montrent l'intérêt d'utiliser un ensemble de composés du même système répartis sur un grand intervalle de composition. Cela permet d'obtenir des indications intéressantes sur les mécanismes d'absorption optique à partir des variations en fonction de la composition et de l'influence de l'ordre à courte distance.

- C H A P I T R E IV -

SCHEMA DES LIAISONS ET STRUCTURE DE BANDES DANS LES COMPOSÉS Ge_xSe_{1-x} $(0 \leq x \leq 1/3)$

I - INTRODUCTION -

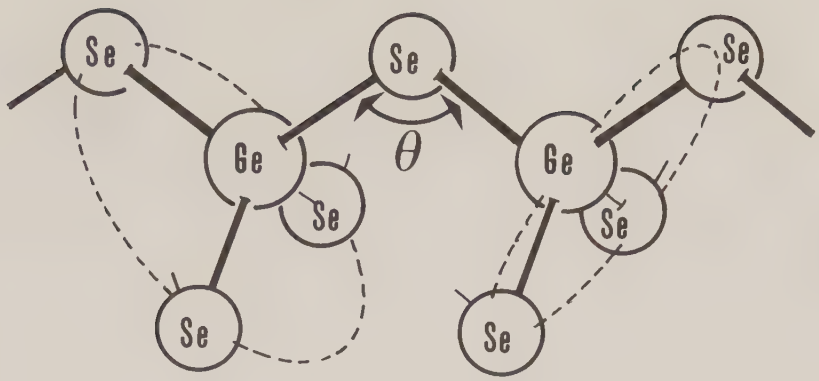
Dans le chapitre III nous avons proposé succinctement un modèle de structure électronique, fondé essentiellement sur la notion de liaison chimique, pour interpréter les caractéristiques principales des propriétés optiques liées à l'ordre local dans les composés Ge_xSe_{1-x} $(0 \leq x \leq 1/3)$ (amorphes et cristallins). Cette approche par des orbitales moléculaires (liaisons fortes) est très bien adaptée à la mise en évidence du rôle de la configuration électronique locale dans la structure de bande électronique de ces composés.
Dans ce chapitre nous allons justifier et discuter plus en détail ce modèle.

La première étape (partie II) consiste à identifier les unités structurales élémentaires et donc les orbitales moléculaires de base, compte tenu de la coordinance des atomes. Ceci nous amène à établir un schéma pour les liaisons chimiques dans ces composés. Le calcul des énergies des niveaux moléculaires associés à la configuration électronique ainsi définie, ne fait intervenir que l'intégrale de transfert β entre orbitales atomiques pointant le long de la même liaison.

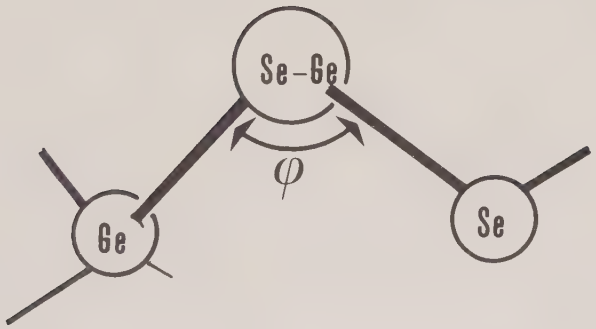
La deuxième étape (partie III) consiste à analyser la formation des bandes d'énergie permise et interdite. On considère ici les états électroniques dans le solide comme une superposition élargie des états moléculaires définis dans la première étape. LEMAN [117], WEAIRE [118] , THORPE et WEAIRE [119] ont montré en tenant compte uniquement de l'énergie de promotion intraatomique $s \rightarrow p$ que, dans les structures élémentaires à coordinance tétraèdrique (hybridation sp^3), quel que soit l'ordre à grande distance, une bande interdite s'ouvre entre une bande liante et une bande antiliante. Chacune de ces bandes est constituée d'une bande sp large et d'une bande p plate. Cette propriété a été redémontrée par de nombreux auteurs [120 , 121 , 122] . FRIEDEL et LANNOO [123] ont montré que les résultats de LEMAN, THORPE et WEAIRE s'appliquent généralement aux structures élémentaires hybridées sp^n (n = 1,2 ou 3).

Nous allons démontrer que cette approche peut s'étendre également aux composés Ge_xSe_{1-x} ($0 \leq x \leq 1/3$). Le problème est ici plus complexe du fait de l'existence de doublets libres d'électrons sur les atomes de sélénium. Toutefois on utilise une hypothèse simplicatrice en négligeant l'interaction entre orbitales liantes et orbitales antiliantes. D'une façon générale cette interaction est faible comparée aux interactions entre niveaux liants d'une part et entre niveaux antiliants d'autre part [124] . Ceci nous conduit à traiter séparément la bande antiliante et la bande liante et à introduire ensuite une interaction entre orbitale liante,et doublets libres. Cette méthode nous permet de donner les limites des bandes et d'identifier certaines singularités dans la densité d'états.

Dans la dernière partie nous précisons l'interprétation des propriétés optiques donnée au chapitre III en déduisant des valeurs pour les paramètres utilisés dans notre modèle. Ces valeurs sont comparées aux énergies de promotion intraatomique $s \longrightarrow p$ pour les atomes de germanium et les atomes de sélénium.

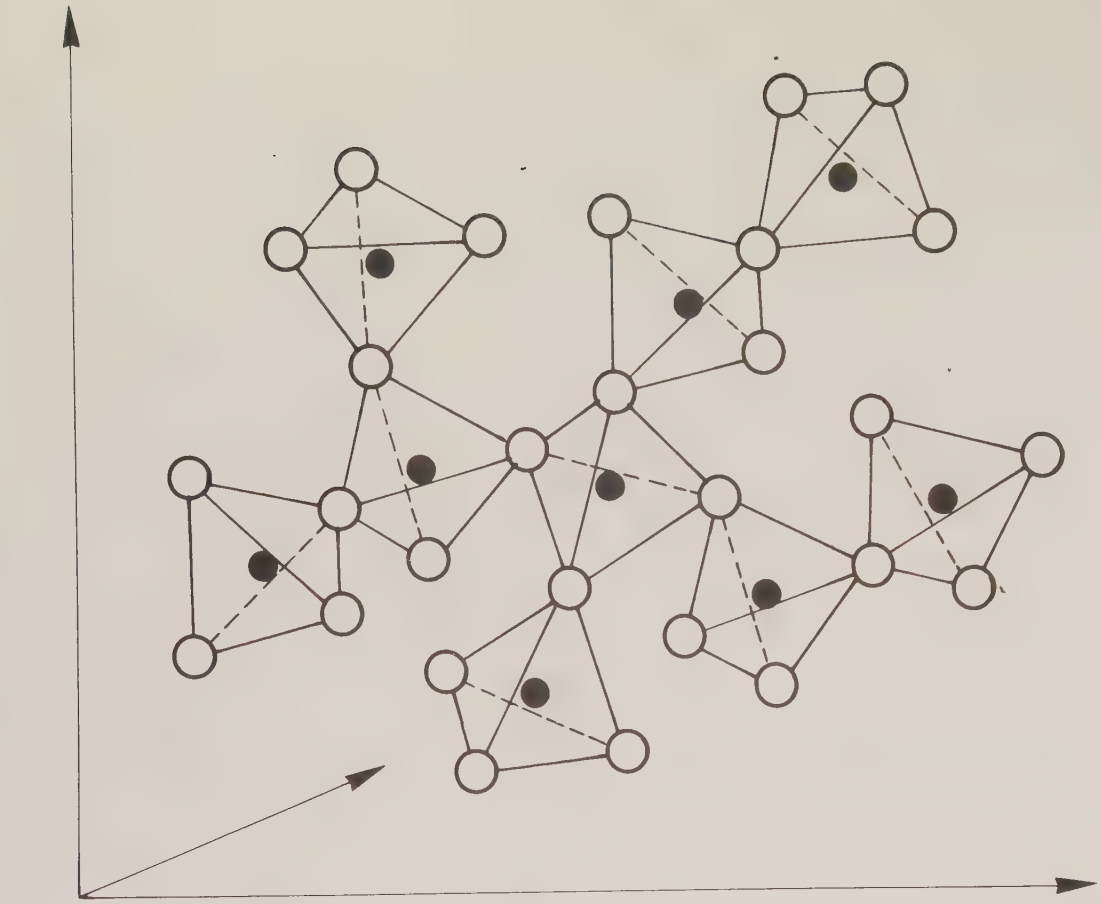


a -

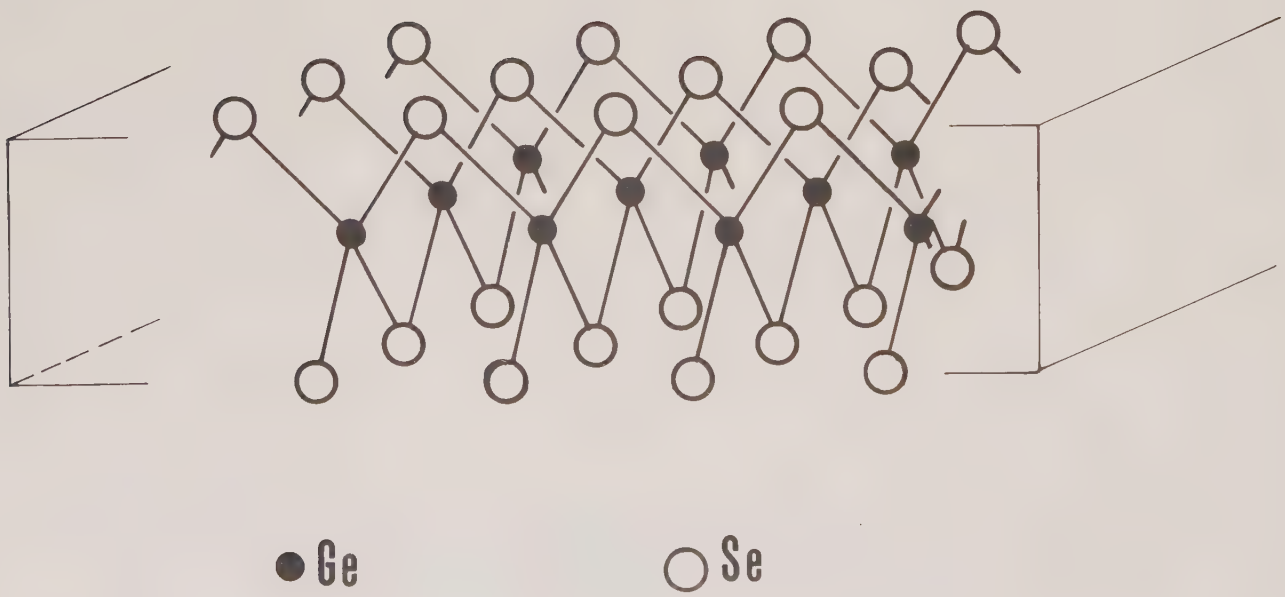


b -

FIGURE 61 : Structure locale dans $GeSe_2$.
a- Environnement tétraédrique autour des sites Ge ($GeSe_4$) : θ est l'angle de liaison au niveau des sites Se.
b- ϕ est l'angle du dièdre Ge—(SeGe)—Se.



a _



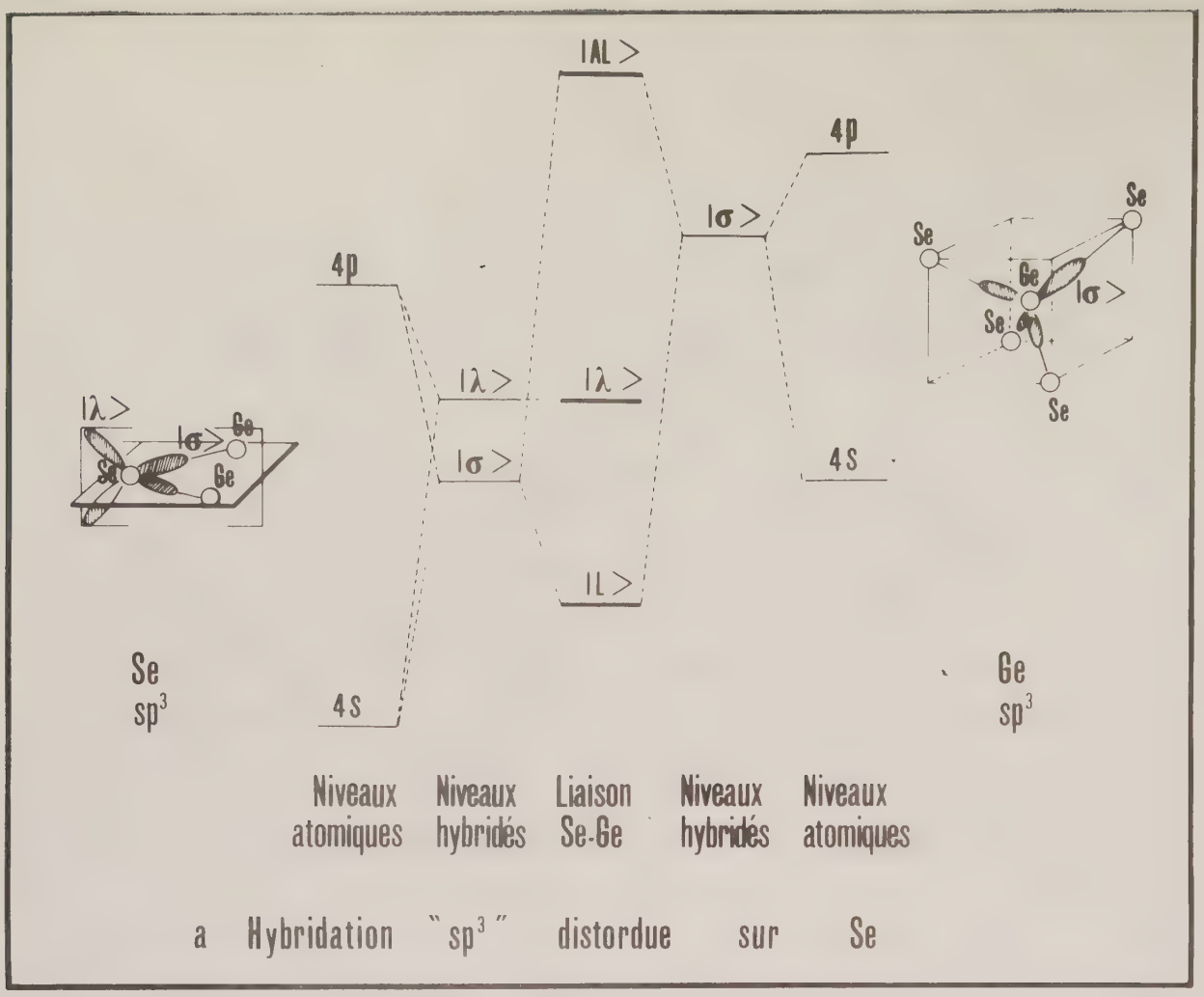
b _

FIGURE 62 : Deux exemples de réseaux possibles de $GeSe_2$:
a- à trois dimensions
b- à deux dimensions (structure en feuillet).

II - APPROXIMATION MOLECULAIRE : SCHEMA DES LIAISONS -

Rappelons brièvement les données de structure locale qui sont bien établies dans les composés Ge_xSe_{1-x} $(0 \leq x \leq 1/3)$.

Dans le chapitre II nous avons souligné que toutes les études de structure locale s'accordent sur le fait que, dans $GeSe_2$ amorphe, chaque atome de germanium est lié à quatre atomes de sélénium dans une configuration tetraèdrique, et chaque atome de sélénium est commun à deux tétraèdres $GeSe_4$ (Fig 61) . Cet ordre local (coordinance 4-2 et distance interatomique) est pratiquement le même dans $GeSe_2$ cristallin et dans les composés amorphes Ge_xSe_{1-x} $(0 < x < 1/3)$. D'après nos résultats de R.M.N. et de diffusion Raman dans $GeSe_2$ cristallin [Chapitre II] le tétraèdre au niveau du germanium n'est pratiquement pas distordu (à la précision de notre méthode expérimentale); par contre, au niveau du sélénium il existe au moins trois types de sites. Nous avons attribué l'existence de ces sites essentiellement à une différence dans l'angle θ de liaison Ge-Se-Ge (Fig 61) . Nous avons montré que ce dernier est probablement compris entre celui dans As_2Se_3 ($\simeq 90°$) et celui dans Se ($\simeq 104°$).
Un dernier paramètre angulaire définissant complètement l'ordre local par rapport à l'ordre à grande distance et sur lequel nous n'avons aucune indication est l'angle ϕ du dièdre Ge-(SeGe)-Se (Fig 61). Cet angle ϕ doit certainement jouer un rôle important dans la formation des réseaux dans ces composés. Une simple fluctuation de l'angle ϕ peut suffire pour rendre compte qualitativement d'une perturbation complète de l'ordre à grande distance sans modifier l'ordre à courte distance. Ainsi pour la composition $GeSe_2$ on peut construire deux réseaux : un réseau qui se développe dans un plan (structure en feuillet simplifiée de $GeSe_2$ cristallin) ou un réseau qui se développe de façon aléatoire dans les trois directions de l'espace (structure probable de $GeSe_2$ amorphe) (Fig 62). Il est à



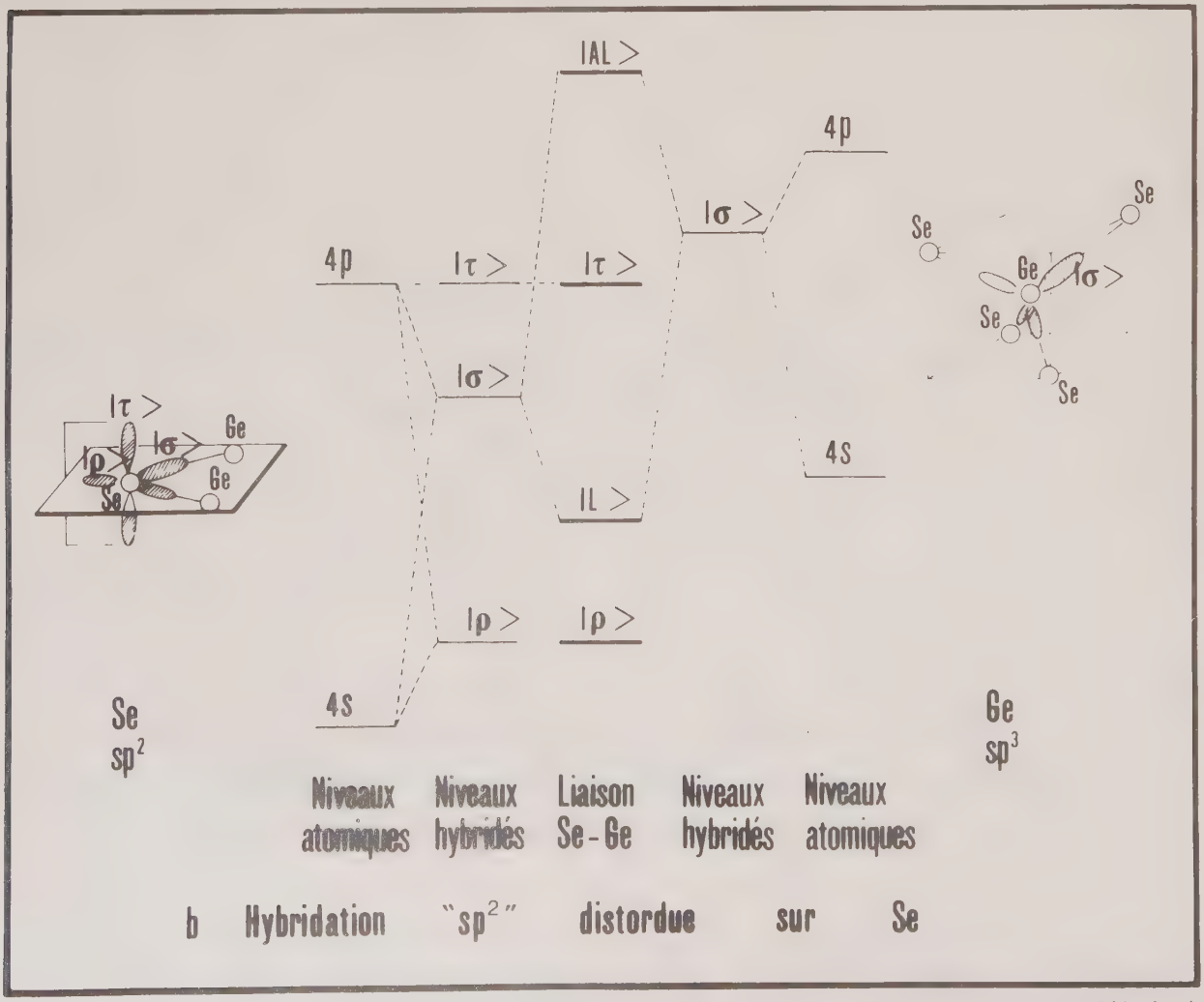


FIGURE 63 : Schéma de liaison et diagramme énergétique pour deux types d'hybridation (a- sp^3 distordue ; b- sp^2 distordue) sur les atomes de Se dans $GeSe_2$. Les orbitales $|\sigma>$ participent aux liaisons ; les orbitales $|\lambda>$ ou $|\tau>$ et $|\rho>$ sont des doublets libres.

noter que la gamme de composition ($0 \leq x \leq 0.40$) où il est relativement facile de fabriquer des composés amorphes correspond à une structure locale où le sélénium a une coordinance 2.

Le choix des orbitales atomiques de départ s'impose de lui même. La configuration électronique s^2p^2 des atomes de germanium permet de rendre compte de l'ordre local à quatre voisins par atome (coordinance 4) en prenant quatre orbitales équivalentes "sp^3" pointant vers les quatre premiers voisins (Fig 63) (hybridation sp^3 parfaite). La configuration électronique s^2p^4 des atomes de sélénium conduit, dans un ordre local à deux voisins par atome (coordinance 2), à prendre deux orbitales équivalentes, pointant vers les deux premiers voisins, et deux orbitales équivalentes ou non, ne participant à aucune liaison donc pleines (doublets libres) (Fig 63)

Formation de la liaison Se-Ge.

Soit ϕ_G une orbitale sur un site germanium pointant vers un premier voisin sélénium et soit ϕ_S une orbitale sur un site sélénium pointant vers un premier voisin germanium (Fig 63).
D'une façon générale dans une approximation moléculaire les seuls éléments de matrices dont on tient compte sont les suivants [125] :

$$\alpha_G = \langle \phi_G | H | \phi_G \rangle$$

$$\alpha_S = \langle \phi_S | H | \phi_S \rangle$$

$$\beta = \langle \phi_S | H | \phi_G \rangle$$

H est le hamiltonien décrivant le système

α_G et α_S sont des termes intraatomiques.

β est l'intégrale de transfert entre atomes premiers voisins.

Dans cette description le solide est formé d'une collection de liaisons indépendantes les unes des autres. L'orbitale liante est entièrement pleine, l'orbitale antiliante est vide. Les fonctions d'onde décrivant l'orbitale liante ψ_L et l'orbitale antiliante ψ_A peuvent se mettre sous la forme d'une combinaison linéaire des orbitales ϕ_G et ϕ_S [126] :

$$\psi_L = (1 + \lambda_L^2 + 2\lambda_L S)^{-1/2} (\phi_G + \lambda_L \phi_S)$$

$$\psi_A = (1 + \lambda_A^2 + 2\lambda_A S)^{-1/2} (\lambda_A \phi_G - \phi_S)$$

avec $S = \langle \phi_G | \phi_S \rangle$ (intégrale de recouvrement)

Une fraction $[(1+\lambda_L S)(1+\lambda_L^2 + 2\lambda_L S)^{-1}]$ de l'électron décrit par ψ_L appartient à l'atome de germanium et l'autre fraction $[(\lambda_L^2 + \lambda_L S)(1+\lambda_L^2 S)(1+\lambda_L^2 + 2\lambda_L S)^{-1}]$ appartient à l'atome de sélénium. L'apparition de ces charges modifie la position en énergie des niveaux atomiques hybridés des atomes dans le solide par rapport à celle des atomes libres (potentiel d'interaction intraatomique coulombien + potentiel de Madelung). D'une manière générale on fait un calcul self-consistent des termes α_G et α_S en tenant compte de cette répartition de charges.

Les énergies E_L et E_A associées respectivement à ψ_L et à ψ_A sont données par :

$$E_A^L = \frac{\alpha_G + \alpha_S - 2\beta S}{2(1-S^2)} \pm \frac{1}{2(1-S^2)} \left[(\alpha_G + \alpha_S - 2\beta S)^2 - 4(1-S^2)(\alpha_G \alpha_S - \beta^2)\right]^{1/2}$$

Dans une discussion essentiellement qualitative on peut, sans modifier fondamentalement la nature des niveaux moléculaires considérés, négliger les charges portées par les atomes ainsi que l'intégrale de recouvrement S (S = 0) qui interviennent surtout dans le calcul des

positions absolues en énergie de ces niveaux [126] . Dans ce cas les énergies α_G , α_S E_L et E_A sont données par :

$$\alpha_G = \frac{1}{4} \left[E_s + 3E_p \right]_{Ge}$$

$$\alpha_S = \gamma^2 E_{s_{Se}} + (1 - \gamma^2) E_{p_{Se}}$$

$$E_{L \atop A} = \frac{\alpha_G + \alpha_S}{2} \pm \left[\left(\frac{\alpha_S - \alpha_G}{2} \right)^2 + \beta^2 \right]^{1/2}$$

E_s et E_p sont les énergies des niveaux atomiques 4s et 4p du germanium ou du sélénium.

γ est un paramètre qui dépend de l'angle de liaison Ge-Se-Ge

Doublets libres sur le sélénium.

L'hybridation "s-p" sur les atomes de sélénium dans une coordinance 2 est en tout point identique à celle dans le sélénium trigonal (44). On peut former des orbitales hybrides équivalentes notées $|\lambda_1\rangle$ et $|\lambda_2\rangle$, ou non équivalentes, l'une notée $|\rho\rangle$ à caractère "s" très marqué, et l'autre notée $|\tau\rangle$ à caractère "p" pur (Fig. 63), sur lesquelles se placeront des doublets électroniques ne participant à aucune liaison. Le cas des doublets libres équivalents correspond à une hybridation "sp^3" distordue, le cas des doublets libres non équivalents correspond à une hybridation "sp^2" distordue. La distortion est introduite pour rendre compte de l'angle exac de liaison θ.Ceci se traduit par une répartition variable du taux de caractère "

entre les quatres orbitales de départ sur l'atome de sélénium (paramètre γ)

Les énergies associées à ces différents doublets libres sont données par :

$$E_{\lambda_{1,2}} = \frac{1 - 2\gamma^2}{2} E_{s_{Se}} + \frac{1 + 2\gamma^2}{2} E_{pSe}$$

$$E_{\rho} = (1 - 2\gamma^2) E_{s_{Se}} + 2\gamma^2 E_{pSe}$$

$$E_{\tau} = E_{pSe}$$

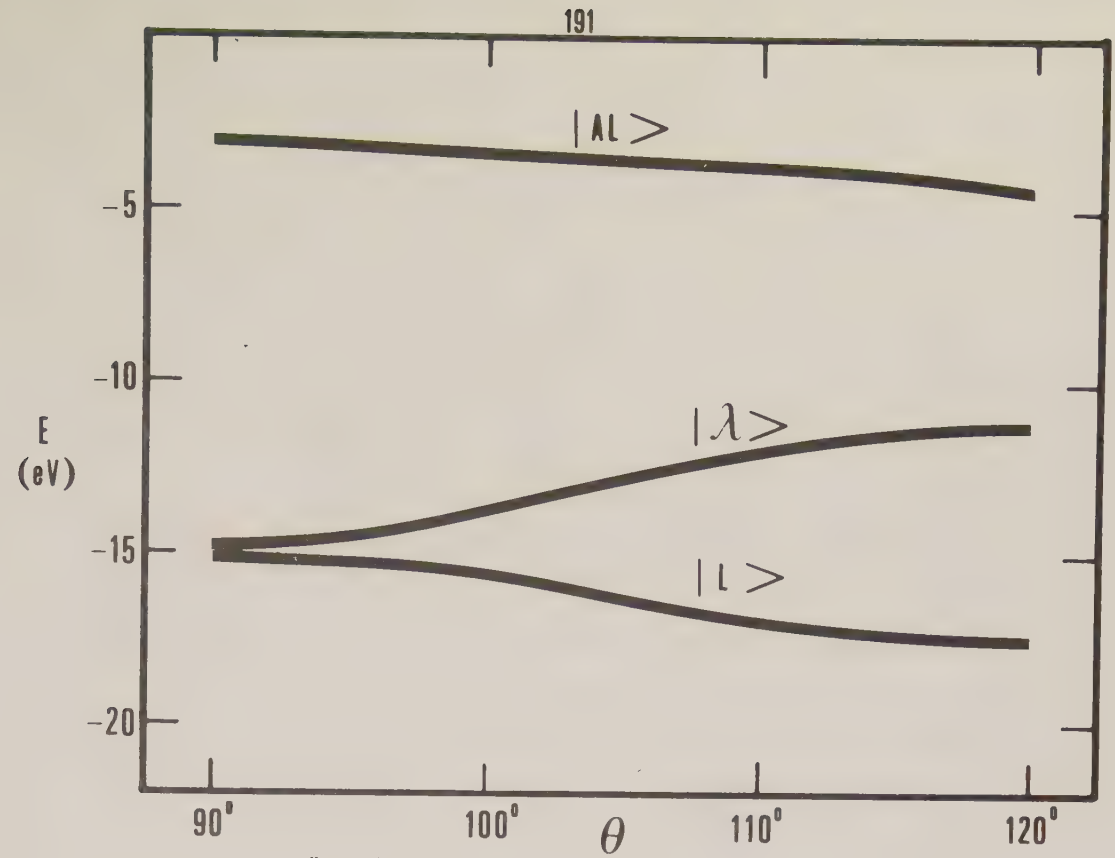
A ce niveau de la discussion aucun argument simple ne permet de déterminer laquelle des deux description ("sp^3" ou "sp^2") est la plus correcte. Le point important consistera dans le choix de ces niveaux moléculaires de départ de telle façon que les propriétés du matériau soient bien décrites.

Le calcul des termes α_G et α_S est effectué à partir des énergies des niveaux atomiques 4s et 4p données par HERMAN et SKILLMAN [127]

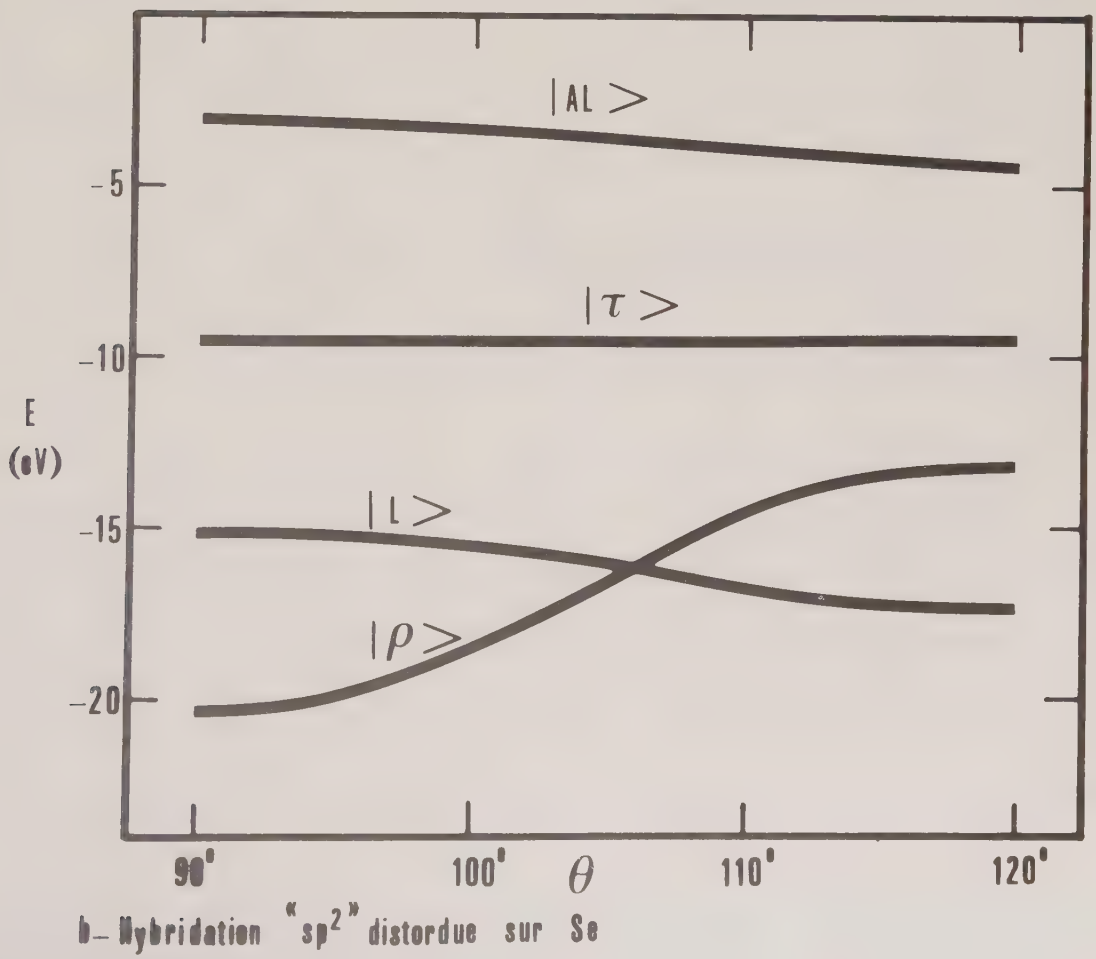
$$Ge \begin{cases} Ep = -6.36 \text{ eV} \\ Es = -14.38 \text{ eV} \end{cases} \qquad Se \begin{cases} Ep = -9.53 \text{ eV} \\ Es = -20.32 \text{ eV} \end{cases}$$

D'où

$$\alpha_G = -8.37 \text{ eV}$$



a- Hybridation "sp^3" distordue sur Se



b- Hybridation "sp^2" distordue sur Se

FIGURE 64 : Variation des niveaux moléculaires définis dans la figure 63 en fonction de l'angle de liaison θ (Ge-Se-Ge) pour les deux types d'hybridation (a- sp^3 distordue ; b- sp^2 distordue) sur les atomes de Se dans $GeSe_2$.

$$\alpha_S = -(9.53 + 10.79\ \gamma^2)\ eV$$

avec $$\gamma = \left| \frac{-\cos\theta}{1-\cos\theta} \right|^{1/2}$$

L'intégrale donnant β dépend de façon compliquée des angles θ et ϕ. On peut le montrer en ramenant le calcul de β à des intégrales à deux centres entre sites premiers voisins du type σ pour les orbitales "s" et du type σ et π pour les orbitales "p". Afin de simplifier la discussion, nous allons prendre β constant et indépendant de θ et ϕ.

En fait les valeurs de β ne sont pas connues dans ces solides. On peut prendre la valeur approchée donnée par (1) :

$$\beta = \frac{1}{2}(\beta_{Ge} + \beta_{Se}) = -\frac{1}{2}(4 + 8)\ eV = -6\ eV$$

Cette valeur ne peut être justifiée qu'a posteriori par l'accord avec les résultats expérimentaux.

Les énergies des niveaux liants et antiliants pour la liaison Se-Ge sont alors données par :

$$E_A^L = \{-(8,95 + 5,4\ \gamma^2) \mp \left[(0,58 + 5,4\ \gamma^2)^2 + 36\right]^{1/2}\}\ eV$$

Nous avons représenté sur la Fig. 64 l'évolution de tous ces niveaux moléculaires en fonction de l'angle θ pour les deux hybridations "sp^3" et "sp^2" sur l'atome de sélénium. Pour une hybridation "sp^3"

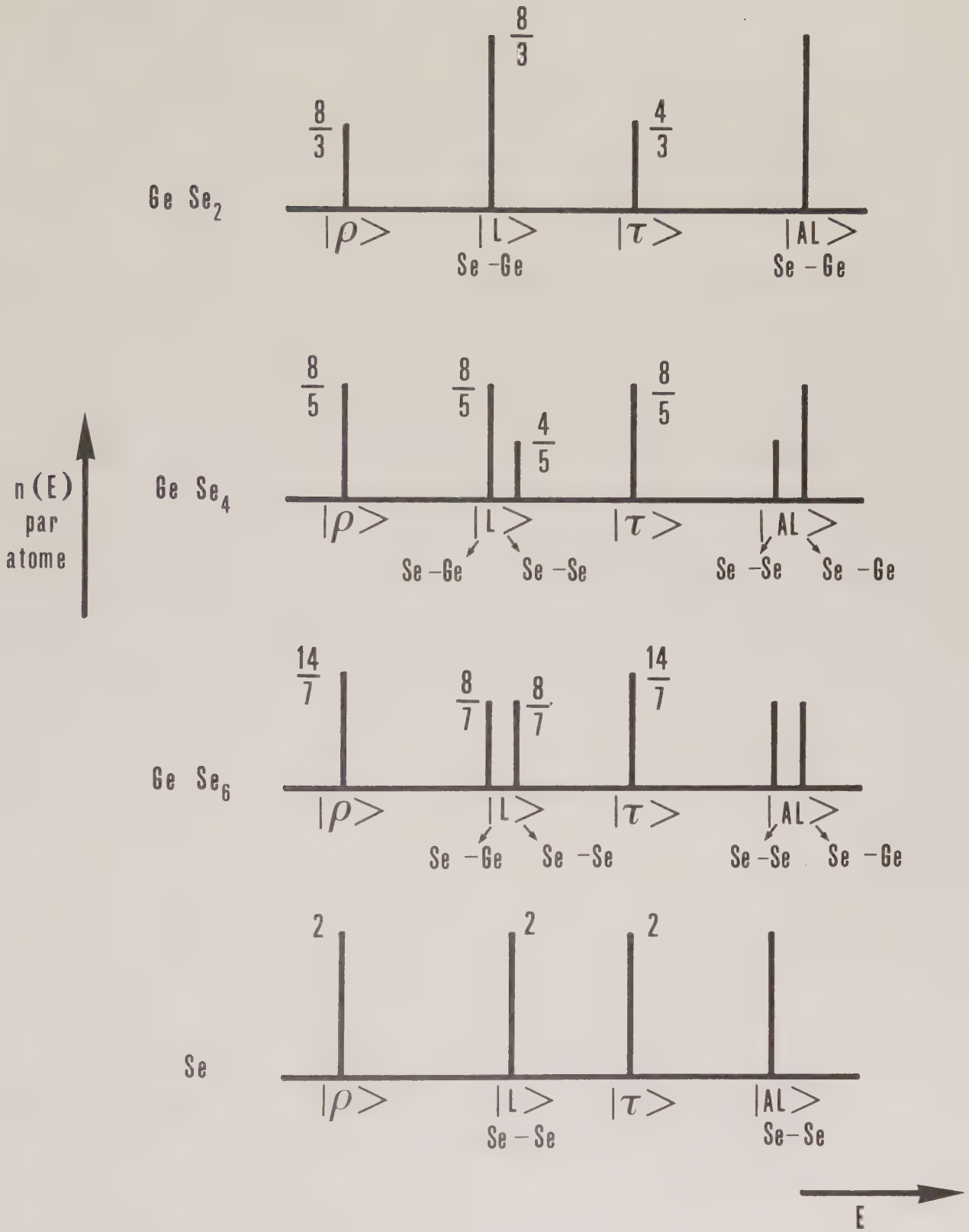


FIGURE 65 : Densité d'états électroniques par atome de quelques composés Ge_xSe_{1-x} dans un modèle moléculaire.

toute fluctuation de l'angle θ correspond à une modification importante de la séparation en énergie du premier niveau occupé et du niveau vide. Pour une hybridation "sp^2" toute fluctuation de l'angle θ perturbe faiblement la distance entre le premier niveau occupé et le niveau vide, par contre elle peut modifier les positions relatives des niveaux occupés plus profonds.

Une manière très simpliste mais significative (124) de décrire la structure bande du composé $GeSe_2$ est de considérer les niveaux moléculaires ainsi définis comme étant les barycentres des bandes de valence et de la bande de conduction. Entre $GeSe_2$ cristallin et $GeSe_2$ amorphe il existe certainement une grande fluctuation de l'angle θ. Le fait qu'expérimentalement en absorption optique on observe une première bande d'absorption centrée autour de 3.5 eV quelle que soit la phase considérée indique que le modèle avec une hybridation "sp^2" et un doublet libre $|\tau>$ à caractère "p" pur sur l'atome de sélénium est le plus adapté à rendre compte de ce résultat (compte tenu de toutes les approximations utilisées). Par ailleurs SHEVCHIK [128] à partir de résultats de photoémission aboutit à la même conclusion en ce qui concerne le sélénium monoélément : la bande occupée à plus haute énergie est constituée par le doublet libre $|\tau>$.

La figure 65 représente les places existant par atome dans ce modèle pour les composés Se, $GeSe_6$, $GeSe_4$, $GeSe_2$. Quelle que soit la composition tous les états d'énergie égale ou inférieure à E_p (Se) sont pleins, tous les états d'énergie supérieure à E_p(Se) sont vides. On a bien un comportement semiconducteur pour tous ces composés. Il faut noter que, quelle que soit la composition, le niveau occupé situé à plus haute énergie est constitué par le doublet libre $|\tau>$ centré autour de l'atome de sélénium. Toutes les transitions à partir de ces états auront une grande parenté avec le sélénium monoélément. C'est là une des propriétés essentielles du système Ge_xSe_{1-x} pour $0 \leq x \leq 1/3$: (Chapitre III)

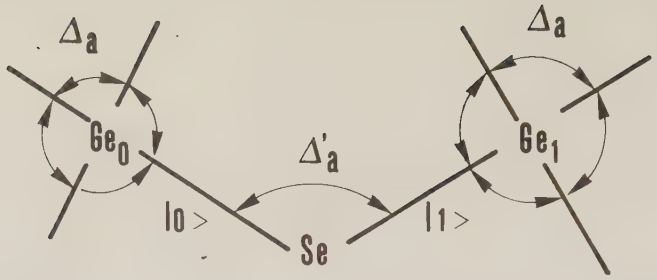
III - FORMATION DES BANDES -

Pour analyser la formation des bandes nous allons partir du modèle moléculaire avec une hybridation "sp^2" sur les atomes de sélénium et introduire des interactions entre les orbitales hybridées associées à différents atomes en ne couplant que des premiers voisins.

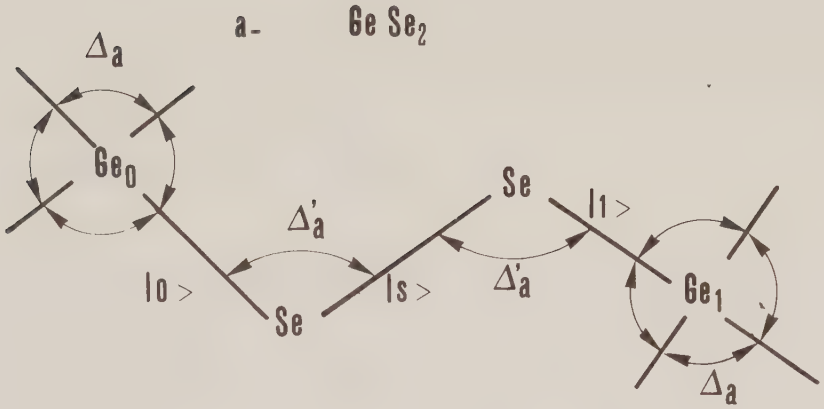
L'orbitale $|\tau\rangle$ sur un atome de sélénium donné étant perpendiculaire au plan défini par les orbitales hybridées "sp^2" de cet atome, n'aura d'interaction qu'avec les orbitales de liaison des atomes premiers voisins pointant vers les atomes seconds voisins ou avec des orbitales $|\tau\rangle$ identiques si les atomes premiers voisins sont des séléniums (Se, $GeSe_6$, $GeSe_4$). Nous admettrons que c'est cette dernière interaction qui détermine la largeur de la bande $|\tau\rangle$. Cette hypothèse de découplage des orbitales $|\tau\rangle$ par rapport aux autres impose l'existence d'une bande $|\tau\rangle$, centrée autour de E_p(Se) (niveau atomique 4p du sélénium), dans tous les composés Ge_xSe_{1-x} pour $0 \leq x \leq 1/3$, et dont la largeur dépend de la concentration en sélénium. Nous appelerons $2|V_\tau|$ cette largeur. Il est clair que V_τ sera très faible dans $GeSe_2$ et maximum dans le sélénium pur.

Nous postulerons également que les orbitales antiliantes $|AL\rangle$ interagissent essentiellement entre elles et nous négligerons leur interaction avec les autres orbitales. Cette bande sera traitée indépendamment des autres.

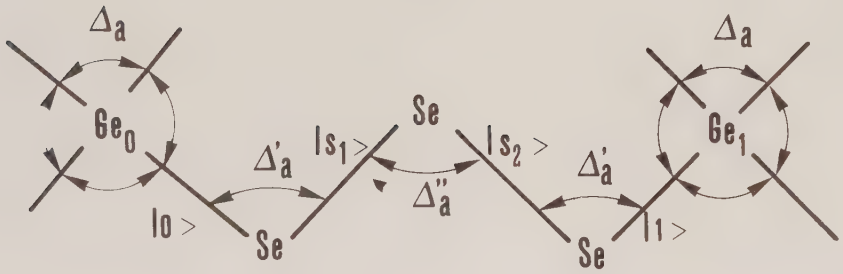
Par opposition aux deux bandes précédentes, nous traiterons ensemble les deux bandes issues des orbitales $|L\rangle$ et $|\rho\rangle$. Ceci est nécessaire du fait que l'interaction entre une orbitale $|L\rangle$ et une orbitale $|\rho\rangle$ peut être du même ordre de grandeur que la séparation en énergie des niveaux E_ρ et E_L dont les positions relatives dépendent de β et de l'angle de liaison θ . Nous allons tenir compte, pour cette bande ($|L\rangle + |\rho\rangle$) des interactions intra et inter-niveaux moléculaires.



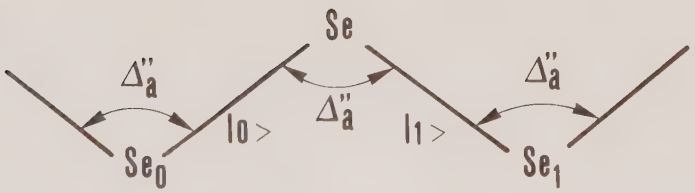
a- $GeSe_2$



b- $GeSe_4$



c- $GeSe_6$



d- Se

FIGURE 66 : Unités structurales et interactions interorbitales sur un même site dans quelques composés Ge_xSe_{1-x}.

a- $GeSe_2$: les tétraèdres sont reliés par un atome de Se. Δ_a et Δ'_a sont respectivement des interactions intra et inter-tétraèdre. $|o\rangle$ et $|1\rangle$ sont des orbitales antiliantes Se-Ge.

b- $GeSe_4$: les tétraèdres sont reliées par deux atomes de Se. Δ_a est une interaction intratétraèdre ; Δ'_a est une interaction entre orbitales antiliantes $|o\rangle$ (Se-Ge) et $|s\rangle$ (Se-Se).

c- $GeSe_6$: les tétraèdres sont reliés par trois atomes de Se. Δ_a est une interaction intratétraèdre ; Δ'_a et Δ''_a sont respectivement des interactions entre orbitales antiliantes (Ge-Se), (Se-Se) et (Se-Se), (Se-Se).

d- Se : c'est une chaîne linéaire d'atomes. Δ''_a est une interaction entre orbitales antiliantes (Se-Se) ($|o\rangle$ et $|1\rangle$).

Notre traitement consiste donc à décomposer l'Hamiltonien total du système en sous Hamiltonien (Hamiltonien de Hall [121]) décrivant séparément la bande $|\tau>$, la bande $|AL>$ et la bande ($|L>$ + $|\rho>$). Nous allons analyser les solutions et fixer les limites pour la bande $|AL>$ et la bande ($|L>$ + $|\rho>$) dans quelques composés Ge_xSe_{1-x} .

1 - Bande antiliante $|AL>$ -

a - $GeSe_2$

La fonction d'onde antiliante du système peut s'écrire comme une combinaison linéaire des orbitales antiliantes des liaisons J :

$$\psi_A = \sum_j a_J \phi_{AJ}$$

Soit Δ_a et Δ'_a les interactions entre orbitales antiliantes respectivement sur un site Ge et sur un site Se [Fig 66] .

Les atomes de germanium ne sont couplés entre eux que par des atomes de sélénium. On peut donc décrire $GeSe_2$ comme un super réseau de germanium. Δ_a et Δ'_a jouent le rôle de termes de transfert respectivement intratétraèdre et intertétraèdres. Si l'on choisit l'origine des énergies au niveau antiliant E_{AL} ,la prise en compte uniquement de Δ_a et Δ'_a conduit exactement à l'Hamiltonien à deux bandes de LEMAN [117] , THORPE et WEAIRE [119] . ψ_A est fonction propre de cet Hamiltonien avec la valeur propre E, d'où le système d'équations suivant :

$$(E + \Delta_a)\, a_o = \Delta_a\, S_o + \Delta'_a\, a_1$$
$$(E + \Delta_a)\, a_1 = \Delta_a\, S_1 + \Delta'_a\, a_o \qquad (1)$$

S_o et S_1 sont les sommes des coefficients a_J sur les sites germanium 0 et 1 (Fig 66)

On peut remplacer dans la première équation a_1 déduit de la seconde. Ceci donne :

$$\left[(E + \Delta_a)^2 - \Delta'^2_a\right] a_o = \Delta_a\, (E + \Delta_a)\, S_o + \Delta_a\, \Delta'_a\, S_1 \qquad (2)$$

Cette équation a des solutions triviales où tous les S_i sont nuls. On obtient :

$$E = -\Delta_a + \Delta'_a \qquad (3)$$

Ces solutions donnent les bandes plates.

L'équation (2) est valable pour tous les a_i sur l'atome Ge_o (Fig 66). En sommant sur les quatre liaisons partant de ce site germanium on obtient une équation de la forme :

$$\varepsilon\, S_o = \sum_{i'} S_{i'} \qquad (4)$$

La somme est effectuée sur les atomes i' de germanium premiers voisins d'un atome de germanium donné (G_o).

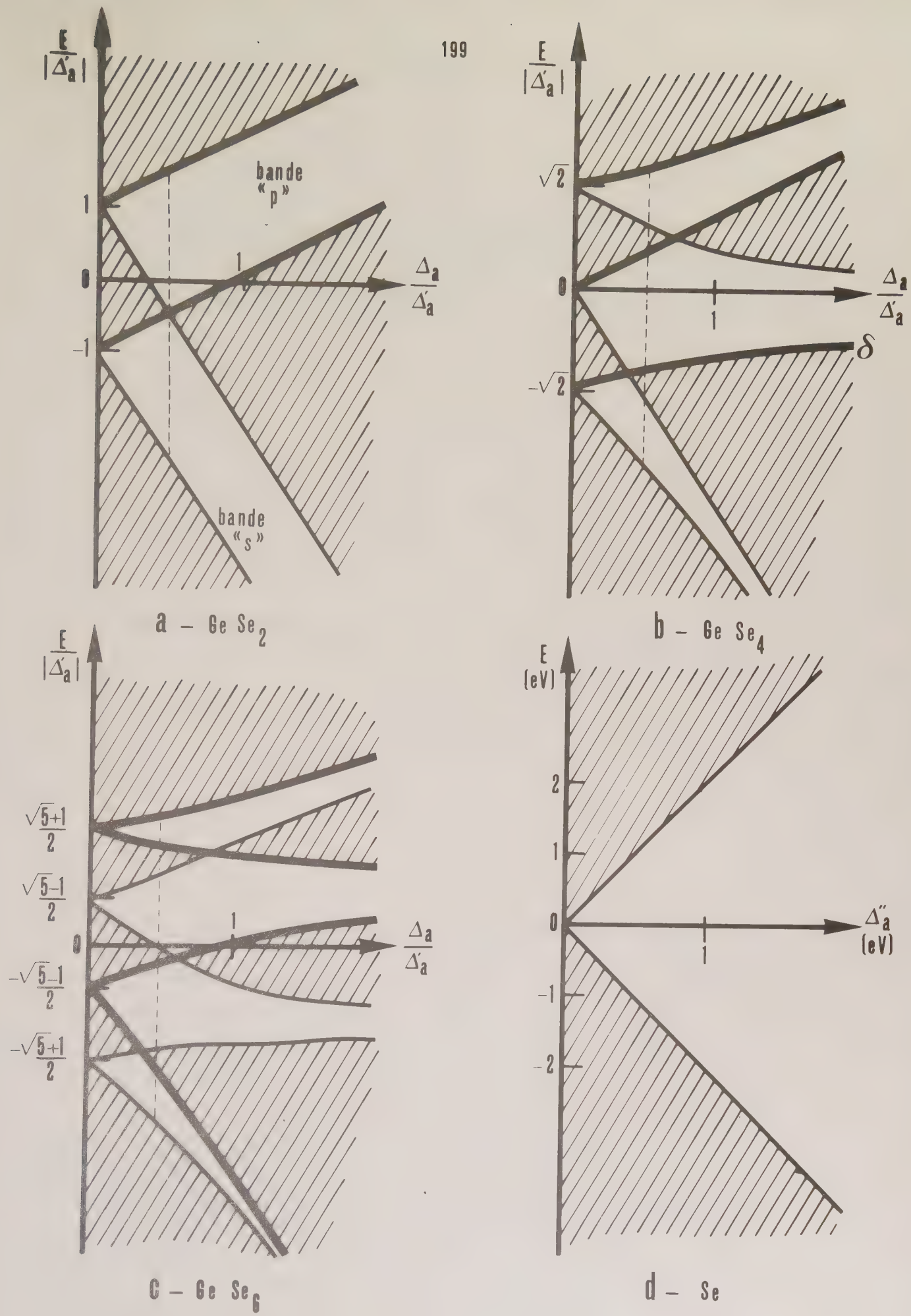


FIGURE 67 : Domaines d'énergie permise (zone non hachurée) pour la bande antiliante en fonction de Δ_a/Δ'_a dans quelques composés Ge_xSe_{1-x}. Les courbes en trait épais correspondent aux bandes plates.

Les bandes larges sont données par les valeurs de ε pour lesquelles les S_i sont non nuls. Celles-ci sont les valeurs propres de l'Hamiltonien à une bande de THORPE et WEAIRE [119] :

$$-4 \leq \varepsilon \leq 4 \qquad (5)$$

ε est lié à l'énergie E par la relation :

$$\varepsilon = \frac{(E - \Delta_a)^2 - 4\Delta_a^2 - \Delta_a'^2}{\Delta_a \Delta_a'} \qquad (6)$$

D'après les relations (5) et (6) les limites des bandes larges sont données par :

$$\begin{aligned} (E + \Delta_a + \Delta_a')(E - 3\Delta_a - \Delta_a') &\leq 0 \\ (E + \Delta_a - \Delta_a')(E - 3\Delta_a + \Delta_a') &\geq 0 \end{aligned} \qquad (7)$$

Les bandes plates (3) constituent une des limites. La figure 67a illustre l'évolution des domaines d'énergie permise en fonction du rapport Δ_a/Δ_a' à partir des relations (7). Il y a toujours une bande interdite entre deux bandes permises sauf pour $\Delta_a/\Delta_a' = 1/2$, valeur pour laquelle les bandes permises se croisent. Pour $\Delta_a/\Delta_a' < 1/2$ il y a quatre états (compte tenu du spin électronique) par bande, chacun des deux domaines d'énergie permise est constitué d'une bande large et d'une bande plate. Pour $\Delta_a/\Delta_a' > 1/2$ il y a six états dans la bande supérieure formée d'une bande large et de deux bandes plates, et deux états dans la bande inférieure formée d'une seule bande large. D'après les résultats de LEMAN [117], THORPE et WEAIRE [119], on peut considérer que dans ce dernier cas la bande supérieure à une symétrie type "p" et la bande inférieure une symétrie type "s" autour des sites Ge, et donc l'inverse autour des sites Se.

Il est intéressant de souligner que ce modèle permet de prendre en compte facilement des distorsions sur les sites sélénium en supposant une fluctuation de Δ'_a autour d'une valeur moyenne Δ'°_a (désordre topologique et désordre de configuration). Ceci conduit comme l'a montré THORPE (129) à un élargissement de ces bandes. Toutefois, si la fluctuation est très faible par rapport à Δ'_a , la largeur de la bande antiliante reste essentiellement déterminée par Δ_a et Δ'_a .

Dans ce qui précède, nous n'avons considéré que l'ordre à courte distance. L'influence de l'ordre à grande distance a été étudiée par THORPE et WEAIRE (130), et THORPE et al (131), en considérant différents types de réseaux dans le cas des composés à coordinance tétraèdrique. Ces résultats sont directement applicables au cas de la bande antiliante de $GeSe_2$. Les bandes plates dépendent uniquement de la configuration locale. Par contre, l'ordre à grande distance fait apparaître des structures dans les bandes larges. La position ainsi que la forme de ces structures varient suivant le type de réseau considéré. Pour un réseau ne présentant aucune périodicité, toutes ces structures s'estompent.

b - $GeSe_4$

On peut supposer une dilution complète des atomes de germanium dans le sélénium (Chapitre II). Dans ce cas, les tétraèdres sont reliés par deux atomes de sélénium (Fig 66). L'existence d'une orbitale antiliante Se-Se introduit une bande d'énergie permise supplémentaire par rapport au traitement précédent.

Soit Δ_a l'interaction intratétraèdre et Δ'_a l'interaction entre les orbitales antiliantes (Se-Ge) et (Se-Se) (Fig 66). Nous avons adopté pour Δ_a et Δ'_a la même notation que précédemment mais ces paramètres sont en toute généralité différents de ceux décrivant $GeSe_2$.

Prenons l'origine des énergies au niveau antiliant (Se-Ge) et soit :

$$\delta = E_{AL}\ (Se\text{-}Se) - E_{AL}\ (Se\text{-}Ge)$$

δ peut être positif ou négatif suivant la valeur relative de β_S et β_G.

On a alors les équations suivantes

$$\begin{aligned}
(E + \Delta_a)\ a_o &= \Delta_a\ S_o + \Delta'_a\ a_s \\
(E + \Delta_a)\ a_1 &= \Delta_a\ S_1 + \Delta'_a\ a_s \qquad (8) \\
(E + \delta)\ a_s &= \Delta'_a\ (a_o + a_1)
\end{aligned}$$

a_o , a_1 , a_s sont définis sur la figure 66.

En portant a_s déduit de la troisième équation dans les deux premières on aboutit à un système d'équations formellement identique au système (1). Les bandes d'énergie permises se déduisent de celle de $GeSe_2$ en remplaçant

$$E \text{ par } E - \frac{\Delta'^2_a}{E + \delta} \quad \text{et} \quad \Delta'_a \text{ par } \frac{\Delta'^2_a}{E + \delta}$$

Il y a trois solutions pour les bandes plates qui sont :

$$\begin{aligned}
E &= -\Delta_a \\
E &= -\frac{1}{2}(\Delta_a + \delta) \pm \frac{1}{2}\left[(\delta - \Delta_a)^2 + 8\Delta'^2_a\right]^{1/2} \qquad (9)
\end{aligned}$$

Les limites des bandes larges sont données par :

$$\left[E^2 + E\,(\delta - 3\Delta_a) + 3\,\Delta_a\,\delta - 2\Delta'^2_a\right]\left|E + \Delta_a\right| \gtrless 0$$

$$\left[E^2 + E\,(\delta + \Delta_a) + \Delta_a\,\delta - 2\Delta'^2_a\right]\left|E - 3\Delta_a\right| \lesssim 0 \qquad (10)$$

Quel que soit δ , on obtient trois bandes larges.

Dans la figure 67b nous donnons l'évolution des domaines d'énergie permise à partir des relations (9) et (10) en fonction du rapport Δ_a/Δ'_a pour $\delta = 0$. Le cas physique intéressant correspond à Δ_a de l'ordre de Δ'_a . On obtient alors trois bandes : la première est une bande large limitée par deux bandes plates; la seconde est une bande large dont une des limites est une bande plate; enfin la troisième est une bande large. Contrairement à ce qui se passe pour $GeSe_2$ les résultats de LEMAN [117] , THORPE et WEAIRE [119] , ne sont plus applicables directement pour déterminer la symétrie de ces bandes. En fait chacune des bandes reflète un mélange de caractère type "s" et "p" sur les différents sites.

c - $GeSe_6$

On suppose encore une dilution parfaite des atomes de germanium dans le sélénium ; les tétraèdres centrés sur les atomes de Ge sont reliés entre eux par trois atomes de Se (Fig. 66). Comme précédemment sur les sites Ge on peut définir une interaction intratétraèdrique Δ_a . Par contre,sur les sites Se il faut tenir compte de deux types d'interaction : une interaction Δ'_a entre orbitales antiliantes (Se-Se) et (Se-Ge) pour les sites Se ayant comme premiers voisins un atome de Se et un atome de Ge, et une

interaction Δ''_a entre orbitales antiliantes (Se-Se) pour les sites Se ayant comme premiers voisins deux atomes de Se (Fig 66).

Si l'on prend l'origine des énergies comme pour $GeSe_2$ et $GeSe_4$ au niveau antiliant E_{AL} (Se-Ge), on peut écrire le système d'équations suivant :

$$\begin{aligned}
(E + \Delta_a)\, a_o &= \Delta_a\, S_o + \Delta'_a\, a_{s_1} \\
(E + \Delta_a)\, a_1 &= \Delta_a\, S_1 + \Delta'_a\, a_{s_2} \\
(E + \delta)\, a_{s_1} &= \Delta'_a\, a_o + \Delta''_a\, a_{s_2} \\
(E + \delta)\, a_{s_2} &= \Delta'_a\, a_1 + \Delta''_a\, a_{s_1}
\end{aligned} \qquad (11)$$

Ce problème se ramène formellement au système d'équation (1) en éliminant a_{s_1} et a_{s_2} des deux premières équations à partir des deux secondes . Les bandes d'énergie permises se déduisent de celles de $GeSe_2$ en remplaçant

$$E \text{ par } \left[E - \frac{\Delta'^2_a\,(E+\delta)}{(E+\delta)^2 - \Delta''^2_a} \right] \quad \text{et} \quad \Delta'_a \text{ par } \frac{\Delta'^2_a \cdot \Delta''_a}{(E+\delta)^2 - \Delta''^2_a}$$

Il existe quatre solutions pour les bandes plates :

$$E = -\frac{1}{2}(\delta + \Delta_a + \Delta''_a) \pm \frac{1}{2}\left[(\delta - \Delta_a + \Delta''_a)^2 + 4\,\Delta'^2_a\right]^{1/2} \qquad (12)$$

$$E = -\frac{1}{2}(\delta + \Delta_a - \Delta''_a) \pm \frac{1}{2}\left[(\delta - \Delta_a - \Delta''_a)^2 + 4\,\Delta'^2_a\right]^{1/2}$$

Les limites das bandes larges sont données par :

$$\left[E^2 + E(\delta+\Delta_a+\Delta''_a)+\Delta_a(\delta+\Delta''_a) - \Delta'^2\right]\left[E^2 + E(\delta+3\Delta_a-\Delta''_a)-3\Delta_a(\delta-\Delta_a)\right] \leq 0 \qquad (13)$$

$$\left[E^2 + E(\delta+\Delta_a+\Delta''_a)+\Delta a(\delta-\Delta''_a) + \Delta''^2_a\right]\left[E^2 + E(\delta+3\Delta_a+\Delta''_a)-3\Delta_a(\delta+\Delta_a)\right] \geq 0$$

Les relations (13) donnent quatre bandes d'énergie permise dont les positions relatives dépendent de δ , Δ_a , Δ'_a et Δ''_a .

Sur la figure 67c nous avons représenté les domaines d'énergie permise en fonction de Δ_a/Δ'_a dans un cas physique intéressant ($\delta = 0$ et $\Delta'_a = \Delta''_a$). Pour Δ_a de l'ordre de Δ'_a la première bande est une bande large limitée par une bande plate, la seconde est une bande large limitée par deux bandes plates, la troisième est une bande large et enfin la quatrième est une bande large limitée par une bande plate. Comme dans $GeSe_4$, ces bandes reflètent un mélange de caractère type "s" et "p" sur les différents sites

d - Se

Le traitement pour le sélénium est celui d'une chaîne linéaire (132) (Fig. 66). La bande antiliante dans ce cas est une bande large sp de largeur $4|\Delta''_a|$ (Fig. 67 d). Δ''_a est l'interaction entre orbitales antiliantes (Se-Se).

En résumé, chaque fois que l'on ajoute un atome de sélénium dans le motif structural élémentaire représenté dans la Fig. 66, il s'ensuit la formation d'une bande d'énergie permise supplémentaire par rapport à $GeSe_2$. On peut considérer que les atomes de germanium se comportent comme des atomes isolés créant des états discrets dans le spectre quand la concentration en sélénium croît à partir de $GeSe_6$. La bande antiliante, dans ce cas, est pratiquement celle du sélénium monoélément.

Le résultat important à souligner est l'apparition de bandes interdites dans la bande antiliante pour les composés $GeSe_2$, $GeSe_4$ et $GeSe_6$ qui n'existe pas dans le sélénium monoélément. Ceci est une extension du résultat général concernant les composés alternés AB à liaison σ où les atomes A et B ont une coordinance tétraèdrique et pour lesquels la bande antiliante (et la bande liante) est formée de deux sous-bandes [123 , 122 , 124] .

2 - Bande liante $|L>$ et doublet libre $|\rho>$

En l'absence d'interaction entre l'orbitale liante $|L>$ et l'orbitale $|\rho>$, le traitement pour la bande liante est formellement identique à celui pour la bande antiliante. Toutefois le couplage entre ces deux niveaux est du même ordre de grandeur que la séparation des niveaux. De ce fait on ne peut pas négliger le mélange des orbitales $|L>$ et $|\rho>$. Ceci rend le problème plus complexe, surtout pour des concentrations en sélénium supérieures à celle de $GeSe_2$. Nous allons présenter ici les solutions analytiques uniquement pour les deux cas extrêmes : $GeSe_2$ et Se. Nous négligerons par ailleurs l'interaction entre orbitales $|\rho>$ sur les atomes sélénium premiers voisins (Se) ou seconds voisins ($GeSe_2$). Cette interaction doit être faible par rapport au couplage $|L>$ et $|\rho>$ sur le même atome de sélénium.

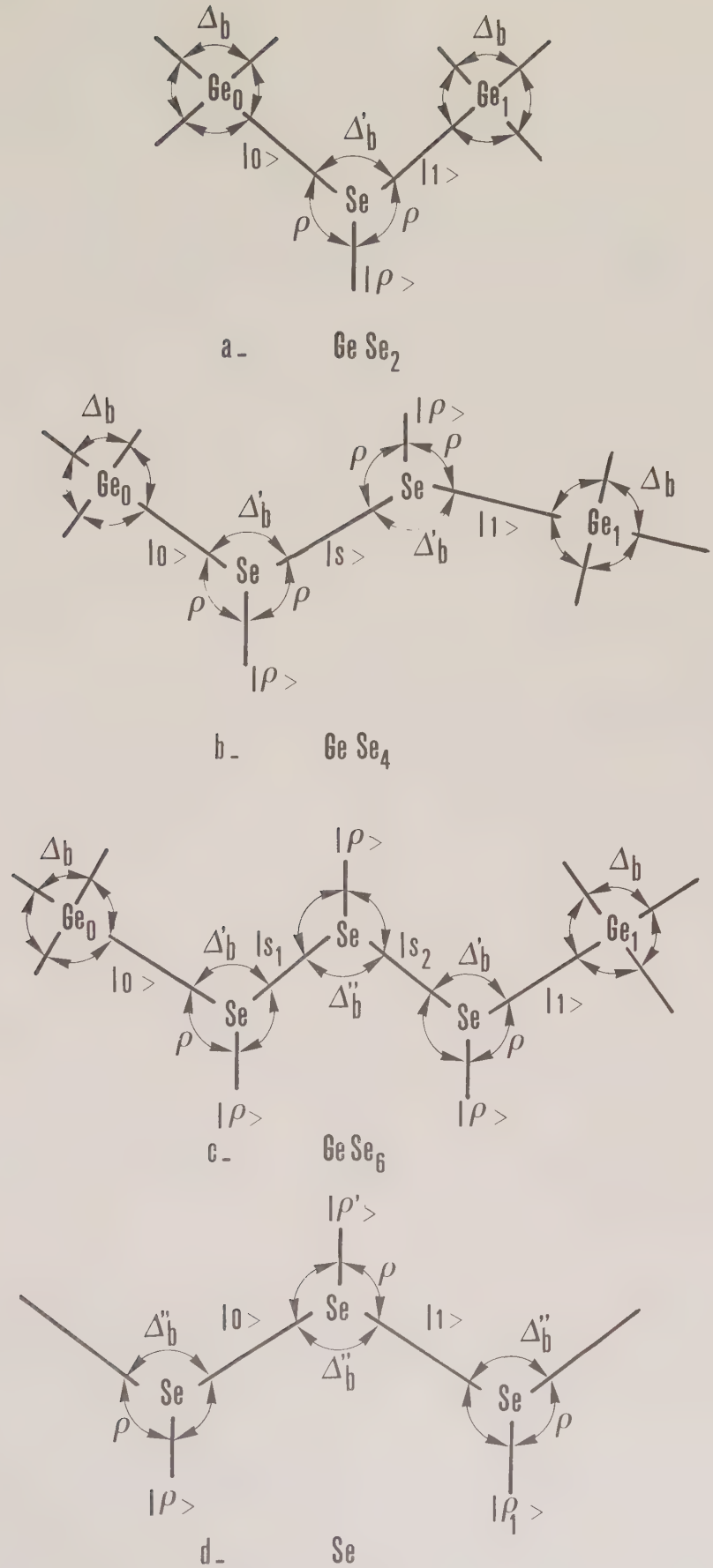


FIGURE 68 : Unités structurales et interaction interorbitales sur un même site dans quelques composés Ge_xSe_{1-x}. Par rapport à la figure 66, on tient compte ici de l'orbitale doublet libre $|\rho\rangle$ sur les atomes Se et on introduit une interaction ρ entre cette orbitale et les orbitales liantes Se-Ge et Se-Se.

a - $GeSe_2$

Soient Δ_b l'interaction intratétraèdre entre orbitales liantes sur les sites Ge , Δ'_b l'interaction intertetraèdre entre orbitales liantes sur les sites Se , et ρ l'interaction entre orbitale liante et orbitale $|\rho>$ sur les sites Se (fig 68). D'une façon générale Δ_b et Δ'_b sont différents de Δ_a et Δ'_a .

Un raisonnement en tous points identique aux précédents conduit au système d'équations :

$$\begin{aligned}
(E + \Delta_b)\, b_o &= \Delta_b S_o + \Delta'_b\, b_1 + \rho b_\rho \\
(E + \Delta_b)\, b_1 &= \Delta_b S_1 + \Delta'_b\, b_o + \rho b_\rho \\
(E + \delta')\, b_\rho &= \rho\,(b_o + b_1)
\end{aligned} \qquad (14)$$

avec $\delta' = E_L\,(Se\text{-}Ge) - E_\rho$

δ' est positif ou négatif suivant que le niveau $|\rho>$ est au-dessus ou au-dessous du niveau liant $|L>$

b_o , b_1 et b_ρ sont des coefficients de la fonction d'onde associée à la bande $(|L> + |\rho>)$

S_o et S_1 sont les sommes des coefficients b_o et b_1 sur les quatre orbitales partant des sites Ge_o et Ge_1 (Fig 68)

Le système d'équations (14) peut se ramener au système d'équations (1) en remplaçant dans les deux premières équations b_ρ déduit de

la troisième.

Les bandes d'énergie permise se déduisent de celles déterminées pour la bande antiliante de $GeSe_2$ en remplaçant

$$E \text{ par } \left[E \quad \frac{\rho^2}{E+\delta'}\right] \qquad \left[\Delta'_a \text{ par } \Delta'_b + \frac{\rho^2}{E+\delta'}\right]$$

Les solutions pour les bandes plates sont :

$$E = -\Delta_b - \Delta'_b$$

$$E = -\frac{1}{2}(\delta' + \Delta_b - \Delta'_b) \pm \frac{1}{2}\left[(\delta' - \Delta_b + \Delta'_b)^2 + 8\rho^2\right]^{1/2} \qquad (15)$$

Il existe trois bandes plates. Quand ρ devient négligeable on retrouve bien :

$$E = -\Delta_b + \Delta'_b$$

$$E = -\delta'$$

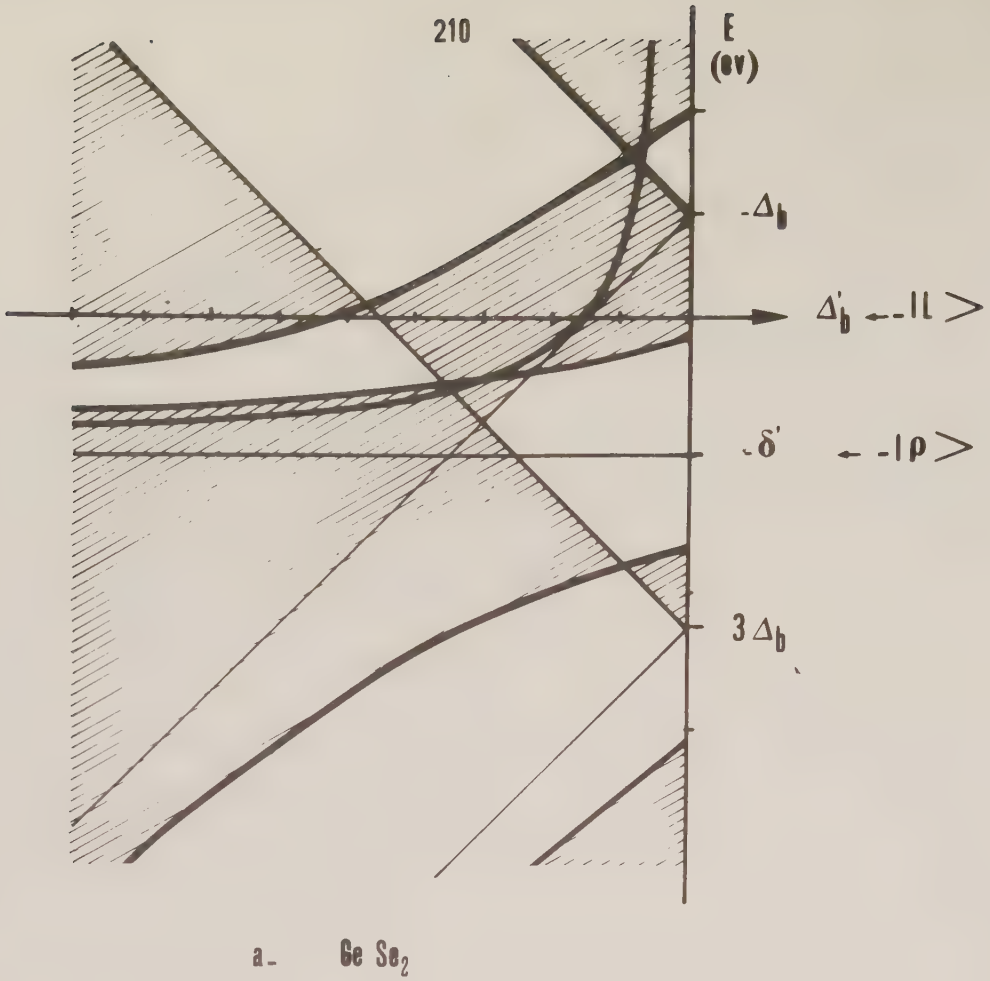
Les limites des bandes larges sont données par :

$$(E+\delta'+\frac{\rho^2}{\Delta'_b})(E+\Delta_b+\Delta'_b)\left[E^2+E(\delta'-3\Delta_b-\Delta'_b)-(3\Delta_b+\Delta'_b)\delta'-2\rho^2\right] \lesseqgtr 0$$

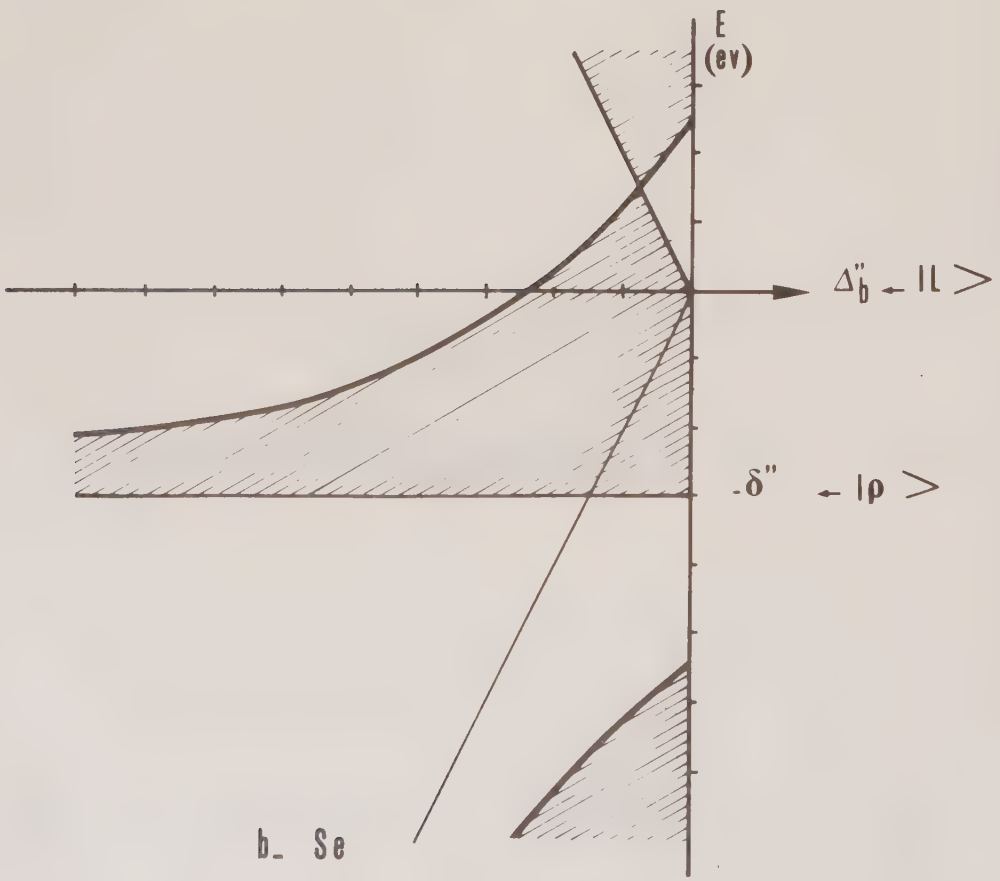
(16)

$$(E+\delta'+\frac{\rho^2}{\Delta'_b})(E-3\Delta_b+\Delta'_b)\left[E^2+E(\delta'+\Delta_b-\Delta'_b)+(\Delta_b-\Delta'_b)\delta'-2\rho^2\right] \gtreqless 0$$

Quelles que soient les valeurs de δ', Δ_b, Δ'_b et ρ, il existe toujours trois



a- $GeSe_2$



b- Se

FIGURE 69 : Domaine d'énergie permise (zone non hachurée) pour les bandes liante et doublet libre ($|L> + |\rho>$).

a- $GeSe_2$: les énergies permises sont déterminées en fonction de Δ'_b. (Δ_b et δ' sont pris constants).

b- Se : les énergies permises sont déterminées en fonction de Δ''_b. (δ'' est pris constant).

bandes d'énergie permises dont la succession dépend des valeurs relatives de ces différents paramètres.

La figure 69a représente l'évolution des domaines d'énergie permise en fonction de Δ'_b pour δ', Δ_b et ρ donnés. Pour Δ'_b de l'ordre de Δ_b et de ρ les sous bandes qui constituent la bande ($|L> + |\rho>$) sont à énergie décroissante : une bande large limitée par deux bandes plates, une bande large centrée autour de $-\delta'$ et enfin une bande large limitée à haute énergie par une bande plate.

En résumé par rapport au cas où le couplage ρ est nul (bande liante équivalente à la bande antiliante + bande plate à $E = -\delta'$) on a une bande plate et une bande large supplémentaire ce qui est cohérent avec le nombre d'électrons mis en jeu dans l'unité structurale $GeSe_2$.

Quand la concentration en sélénium augmente ($GeSe_4$, $GeSe_6$) on peut écrire des systèmes d'équations équivalents à (14) (Fig 68) pour chaque composé, mais les solutions ne sont plus aussi simples que (15) et (16). Toutefois, il existe toujours des domaines d'énergie permise et on aura au minimum une sous bande de plus par atome de sélénium supplémentaire entre deux tétraèdres Ge (Fig 68), comme dans le cas des bandes antiliantes.

b - Se

Soit Δ''_b l'interaction entre orbitales liantes $|L>$, et ρ le couplage entre les orbitales $|L>$ et $|\rho>$ (Fig 68). L'origine des énergies étant prise au niveau liant E_L (Se-Se), on retrouve le système d'équations analogue au précédent :

$$
\begin{aligned}
(E + \Delta''_b)\, b_o &= \Delta''_b\, S_o + (b_{\rho o} + b_{\rho'}) + \Delta''_b\, b_1 \\
(E + \Delta''_b)\, b_1 &= \Delta''_b\, S_1 + (b_\rho + b_{\rho'}) + \Delta''_b\, b_o \\
(E + \delta'')\, b_{\rho'} &= \rho(b_o + b_1) \qquad (17) \\
(E + \delta'')\, b_{\rho o} &= \rho S_o \\
(E + \delta'')\, b_{\rho'} &= \rho S_1
\end{aligned}
$$

avec $\delta'' = E_L(Se\text{-}Se) - E_\rho$

Ce traitement peut se ramener à celui d'un Hamiltonien de chaîne linéaire à une bande, pour lequel les valeurs propres sont encore comprises entre deux limites simples: ± 2 [123, 132]

Il n'existe dans ce cas que des bandes larges dont les limites sont définies par :

$$(E + \delta'')(E + 2\Delta''_b)\left[E^2 + E(\delta'' - 2\Delta''_b) - 2\delta''\Delta''_b - 4\rho^2\right] \leq 0 \qquad (18)$$

Quels que soient δ'', Δ''_b et ρ, on a toujours deux sous-bandes.

Dans la figure 69b nous avons représenté les domaines d'énergie permise en fonction de Δ''_b pour ρ et δ'' donnés ($\delta'' > 0$). Quand le couplage ρ devient négligeable, on retrouve une bande de largeur $4|\Delta''_b|$ et une bande plate située à $-\delta''$. Pour ρ non nul il apparaît une bande interdite qui sépare la bande large en deux sous-bandes.

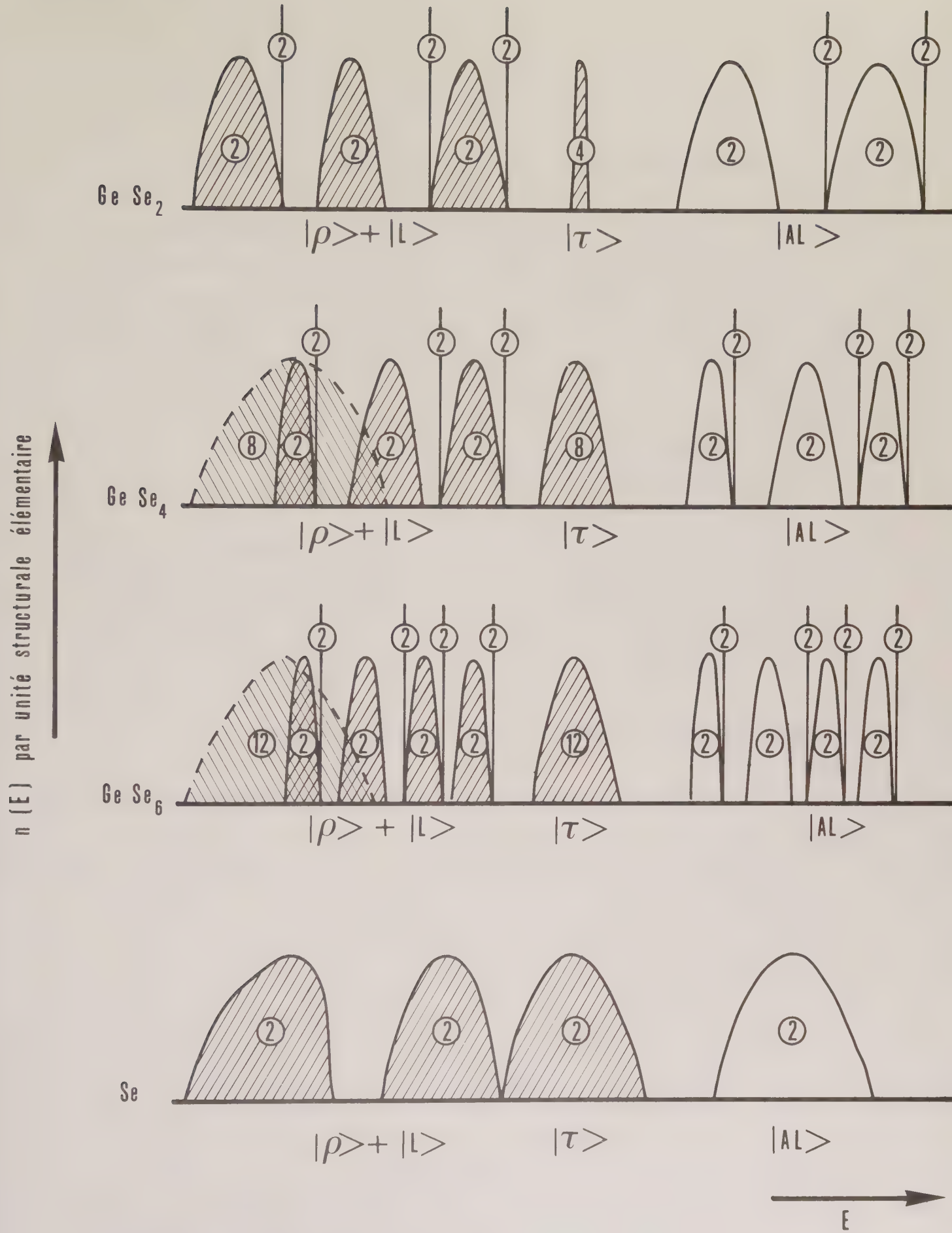


FIGURE 70 : Densités d'états électroniques par unité structurale élémentaire (fig. 66 et 68), déterminées à partir des figures 67 et 69, dans quelques composés Ge_xSe_{1-x}.

3 - Densité d'états

Le nombre d'états par bande est de deux compte tenu du spin électronique, sauf pour la bande $|\tau>$ que nous avons considérée à part. Le nombre total d'états occupés du système pour chaque composé est égal à celui des électrons de valence mis en jeu pour chaque unité structurale constitutive du composé : $GeSe_2$ (16) , $GeSe_4$ (28) , $GeSe_6$ (40) , Se (6). Sur la figure 70 nous avons reporté les bandes d'énergie permises et leurs occupations pour les différents cas analysés. Pour $GeSe_4$ et $GeSe_6$ nous avons représenté à titre indicatif la bande ρ en pointillé ; en fait comme nous l'avons vu précédemment elle se mélange avec la bande $|L>$.

Quel que soit le composé tous les états d'énergie permise égale ou inférieure à $E_p(Se) + |V_\tau|$ sont pleins, tous les états d'énergie permise supérieure à cette limite sont vides. On a toujours un comportement semiconducteur si cette limite est inférieure à la limite inférieure de la bande antiliante, d'où les conditions :

$$E_g(GeSe_2) = \left[E_{AL}(Se\text{-}Ge) - E_\tau - |V_\tau| - 3|\Delta_a| - |\Delta'_a|\right] > 0$$

$$E_g(GeSe_4) = \left[E_{AL}(Se\text{-}Ge) - E_\tau - |V_\tau| - \frac{1}{2}|\delta - 3\Delta_a| - \frac{1}{2}|(\delta + 3\Delta_a)^2 + 8\Delta'^2_a|^{1/2}\right] > 0$$

$$E_g(GeSe_6) = \left[E_{AL}(Se\text{-}Ge) - E_\tau - |V_\tau| - \frac{1}{2}\left|\delta - \Delta''_a - 3\Delta_a\right| - \frac{1}{2}\left|(\delta - \Delta''_a + 3\Delta_a)^2 + 4\Delta'^2_a\right|^{1/2}\right] >$$

$$E_g(Se) = \left[E_{AL}(Se\text{-}Se) - E_\tau - |V_\tau| - 2|\Delta''_a|\right] > 0$$

IV - APPLICATION AUX PROPRIETES OPTIQUES

Le spectre d'absorption optique fait intervenir à la fois les états de la bande de valence ($|\tau\rangle$ et $|L\rangle+|\rho\rangle$) et les états de la bande de conduction ($|AL\rangle$). Il est évident que la structure de bande dans notre modèle est trop rudimentaire pour permettre une comparaison détaillée avec les résultats expérimentaux qui sont d'ailleurs limités au domaine 0 eV à 6 eV. Nous voudrions seulement dans la discussion qui va suivre vérifier que l'allure générale des bandes mises en jeu et les ordres de grandeur des paramètres que l'on peut en déduire sont raisonnables. La connaissance des caractère "s" et "p" des bandes (propriétés de symétrie de la fonction d'onde sur les différents sites) va nous permettre de discuter qualitativement les transitions optiques dans ces systèmes.

Si le modèle, tel que nous l'avons défini, est utilisé pour interpréter l'absorption optique dans le sélénium et dans $GeSe_2$, la probabilité de transition des états doublets libres $|\tau\rangle$ vers les états antiliants $|AL\rangle$ est tout à fait négligeable, alors qu'elle est importante des états liants $|L\rangle$ vers les états antiliants. Toutefois, expérimentalement l'absorption prend des valeurs importantes dans la première bande de valence. Ceci ne peut alors s'interpréter, toujours dans le schéma de bandes proposé ici, que s'il existe un couplage entre les bandes $|\tau\rangle$ et $|L\rangle$. Dans la deuxième partie de ce mémoire nous montrons en détail que, pour le sélénium, il existe effectivement un tel couplage, ce qui donne environ 20% de charge liante dans la bande $|\tau\rangle$. On peut admettre raisonnablement qu'il en est de même pour $GeSe_2$. Si le modèle moléculaire, définissant les niveaux τ et L a un sens, le couplage τL doit produire simplement un déplacement assez faible de ces deux bandes qui gardent leur identité. Dans ce cas notre description des bandes (Fig. 70) reste valable, mais le caractère de la bande $|\tau\rangle$ n'est plus "p" pur sur les sites Se. De ce fait la probabilité de transition de $|\tau\rangle$ vers $|AL\rangle$ peut prendre des valeurs raisonnables permettant de rendre compte de l'allure des spectres optiques.

Compte tenu de cette remarque, nous allons tenter de mener jusqu'au bout la comparaison de notre modèle avec les résultats expérimentaux.

Pour $GeSe_2$ (Fig. 70) nous admettrons que le seuil fondamental optique est donné par $E_g(GeSe_2)$ défini précédemment. A des énergies de photon $h\nu$ supérieures à $E_g(GeSe_2)$, la courbe d'absorption présentera un premier maximum très marqué à une énergie que l'on note E_M et qui correspond à la distance entre le milieu de la bande $|\tau>$ et celui de la sous-bande à plus basse énergie de la bande de conduction (Fig. 67 a) :

$$E_M = E_{AL}(Ge\text{-}Se) - E_\tau - 3\,|\Delta_a|$$

L'intensité du rayonnement absorbé passera ensuite par un minimum que l'on note E'_g et qui correspond à la distance entre la limite inférieure de la bande $|\tau>$ et la limite supérieure de la première sous-bande de la bande de conduction ($\Delta_a/\Delta'_a > 1/2$) (Fig. 67 a) :

$$E'_g = E_{AL}(Ge\text{-}Se) - E_\tau + |V_\tau| - 3\,|\Delta_a| + |\Delta'_a|$$

Si l'on continue à ne considérer que les transitions de $|\tau>$ vers $|AL>$, le minimum E'_g sera plus ou moins marqué (palier plus ou moins grand) suivant la valeur du rapport Δ_a/Δ'_a . Le deuxième seuil, que l'on note E_P , entre la bande $|\tau>$ et la sous-bande supérieure de la bande $|AL>$ est donné par :

$$E_P = E_{AL}(Ge\text{-}Se) - E_\tau - |V_\tau| + |\Delta_a| - |\Delta'_a|$$

En fait on peut également avoir une croissance sensible de la courbe d'absorption due à l'apparition de nouvelles transitions à partir de bandes de valence plus profondes. La largeur de la bande interdite fondamentale, que l'on note E_Q , entre les bandes ($|L>+|\rho>$) et $|AL>$ est donnée par :

$$E_Q = E_{AL}(Ge\text{-}Se) - E_L(Ge\text{-}Se) - 3|\Delta_a| - |\Delta'_a| - |\Delta_b| - |\Delta'_b|$$

Il faut noter que, l'allure générale du spectre optique ainsi décrite, ne dépend que de la configuration électronique locale et de ce fait elle est valable aussi bien pour $GeSe_2$ cristallin que pour $GeSe_2$ amorphe.

Ces caractéristiques se retrouvent bien sur les spectres expérimentaux de réflectivité de $GeSe_2$ cristallin et amorphe (chapitre III, Fig. 45,46,47).

Les valeurs expérimentales des accidents définis précédemment sont :

$$E_g \sim 2{,}8 \text{ eV}$$
$$E_M \simeq 3{,}5 \text{ eV}$$
$$E'_g \simeq 4{,}6 \text{ eV}$$

On retrouve bien le fait que : $E_Q \sim (E_g + E'_g)/2$.

On peut, en adoptant les énergies des niveaux moléculaires définis dans le paragraphe II, avec un angle de liaison θ de l'ordre de 109°28' ($\gamma^2 \simeq 1/4$: $E_{AL}(Ge\text{-}Se) \simeq -4$ eV et $E_L(Ge\text{-}Se) \simeq -16.60$ eV), et en supposant $\Delta_a = \Delta'_a = \Delta_b = \Delta'_b$, déduire un ordre de grandeur pour V_τ, Δ_a, E_P et E_Q. On trouve alors :

$$|\Delta_a| \sim 0{,}68 \text{ eV}$$
$$0 \text{ eV} \lesssim |V_\tau| \lesssim 0{,}43 \text{ eV}$$
$$5{,}13 \text{ eV} \lesssim E_P \lesssim 5{,}53 \text{ eV}$$
$$E_Q \quad 8{,}52 \text{ eV}$$

Il faut souligner que notre modèle est parfaitement adapté à rendre compte de l'élargissement de 300 meV à 500 meV de la limite d'absorption observée dans $GeSe_2$ amorphe par rapport à $GeSe_2$ cristallin en l'attribuant simplement à une fluctuation de l'angle θ et donc à une fluctuation de $E_L(Ge\text{-}Se)$, V_τ et Δ'_a.

Pour $GeSe_4$ et $GeSe_6$ nous admettrons également que les seuils fondamentaux $E_g(GeSe_4)$ et $E_g(GeSe_6)$, définis précédemment, marquent le début des transitions optiques à partir du sommet de la bande de valence qui est toujours la bande des doublets libres $|\tau\rangle$ vers le bas de la bande de conduction. Les limites inférieures des bandes de conduction sont données par :

$$E_{AL}(Ge\text{-}Se) - \frac{1}{2}(\delta - 3\Delta_a) - \frac{1}{2}\left[(\delta + 3\Delta_a)^2 + 8\Delta'^2_a\right]^{1/2} \text{ dans } GeSe_4$$

$$E_{AL}(Ge\text{-}Se) - \frac{1}{2}(\delta - \Delta''_a - 3\Delta_a) - \frac{1}{2}\left[(\delta - \Delta''_a + 3\Delta_a)^2 + 4\Delta'^2_a\right]^{1/2} \text{ dans } GeSe_6$$

On peut montrer que ces limites sont inférieures ou supérieures à celle de $GeSe_2$ ($[E_{AL}(Ge\text{-}Se) + 3\Delta_a + \Delta'_a]$) suivant que δ est plus petit ou plus grand que $|3\Delta_a - \Delta'_a|$ pour $GeSe_4$ et que $|\Delta_a - \Delta''_a|$ pour $GeSe_6$.

. Δ_a , Δ'_a et Δ''_a étant essentiellement des paramètres atomiques , nous avons pris les mêmes dans $GeSe_2$, $GeSe_4$ et $GeSe_6$. Les valeurs numériques adoptées pour décrire les niveaux moléculaires (paragraphe II) indiquent que δ est pratiquement nul. Si l'on suppose par ailleurs que $\Delta_a \simeq \Delta'_a \simeq \Delta''_a$ l'on a :

$$E_g(GeSe_4)\ eV \simeq 5.6 - |V_\tau| - \left(\frac{3+\sqrt{17}}{2}\right)|\Delta_a|$$

$$E_g(GeSe_6)\ eV \simeq 5.6 - |V_\tau| - (2+\sqrt{2})|\Delta_a|$$

Expérimentalement on observe une diminution de l'ordre de 0,2 à 0,3 eV du seuil fondamental optique (Chapitre III fig 32) quand on passe de $GeSe_2$ à $GeSe_4$ et $GeSe_6$. Ceci conduit en prenant $|\Delta_a| \simeq 0.7$ eV à

$|V_\tau| \simeq 0.6$ eV pour $GeSe_4$

$|V_\tau| \simeq 0.7$ eV pour $GeSe_6$

Ces valeurs de V_τ sont grandes par rapport à Δ_a . Toutefois ces résultats sont cohérents avec le fait que dans $GeSe_4$ et $GeSe_6$ l'intégrale V_τ doit être plus grande que dans $GeSe_2$ puisque dans ces composés les atomes de sélénium ont au moins un autre atome de sélénium comme premier voisin.

Pour des énergies de photon $h\nu$ supérieures à $E_g(GeSe_4)$ et $E_g(GeSe_6)$ on doit observer un spectre d'absorption très structuré. Les structures sont dues d'une part à la multiplicité des sous-bandes de la bande de conduction et d'autre part à la proportion de caractère "s" ou "p" commun aux états intial et final . On ne peut plus définir comme dans $GeSe_2$ un seul minimum équivalent à E'_g . En fait expérimentalement sur les courbes de réflectivité

(Chapitre III, Fig.44) des composés amorphes Ge_xSe_{1-x}, le maximum situé autour de 3,5 eV ainsi que le minimum autour de 4,6 eV existent pour $0,15 \leqslant x \leqslant 1/3$. Dans ce cas on ne peut plus attribuer ces accidents du spectre aux seules transitions optiques à partir de la bande $|\tau>$ vers une seule des sous-bandes de la bande de conduction. C'est probablement la contribution de toutes les bandes qui est responsable de cette structure du spectre liée à la présence de germanium. Ceci nous conduit à proposer une seconde interprétation possible pour ces deux accidents, qui serait également valable pour $GeSe_2$; à savoir qu'on observe essentiellement deux bandes d'absorption : l'une, centrée autour de 3,5 eV, correspond aux transitions de la bande $|\tau>$ vers la bande antiliante, et l'autre, démarrant de façon sensible à partir de 4,6 eV, correspond aux transitions de la bande liante vers la bande antiliante. On a alors pour $GeSe_2$:

$$E_{AL}(Ge\text{-}Se) - E_\tau \simeq 3,5 \text{ eV}$$

$$E_Q \simeq 4,6 \text{ eV}$$

De la première relation on peut déduire un ordre de grandeur pour β_{GS}. On trouve $\beta_{GS} \simeq -3,9$ eV . Cette valeur est plus faible que celle ($\beta_{GS} = -6$ eV) que nous avons adoptée au paragraphe II. Si l'on injecte le β_{GS} ainsi déterminé dans l'expression donnant E_Q, en supposant comme précédemment $\Delta_a \simeq \Delta'_a \simeq \Delta_b \simeq \Delta'_b \simeq 0,7$ eV, on obtient $E_Q \simeq 4,5$ eV , ce qui est en bon accord avec le résultat expérimental.

Dans le sélénium, le seuil optique fondamental donné par $E_g(Se)$ est expérimentalement de l'ordre de 2 eV. Ceci conduit à :

$$|V_\tau| + 2|\Delta''_a| \simeq 3,8 \text{ eV}$$

Si l'on prend comme précédemment $|\Delta''_a| \simeq 0,7$ eV on a $|V_\tau| \simeq 2,4$ eV. Ici également la valeur trouvée pour $|V_\tau|$ semble trop grande comparée à celle de Δ''_a . Cependant on retrouve bien l'évolution de la largeur de la bande $|\tau>$ qui, dans notre modèle, doit être maximum pour le sélébium. Pour des énergies de photon $h\nu$ supérieures à $E_g(Se)$ on doit avoir un maximum sur le spectre d'absorption autour de :

$$E_{AL}(Se\text{-}Se) - E_\tau \simeq 5,6 \text{ eV}$$

Expérimentalement (Chapitre III, Fig. 44) on observe plutôt sur le spectre de réflectivité un plateau centré autour de 3,5 eV. L'écart par rapport à la valeur prévue par notre modèle ne peut être dû, comme précedemment qu'à une valeur trop grande de β_S.

On peut alors à partir de E_{AL}(Se-Se) - $E_\tau \simeq$ 3,5 eV déduire un ordre de grandeur pour β_S. On trouve en prenant un angle de liaison θ = 104° ($\gamma^2 \simeq 0{,}2$) : $\beta_S \simeq$ -5,6 eV. Il devient, de ce fait, possible (avec cette valeur de β_S) d'interpréter le minimum du spectre de réflectivité, situé autour de 6 eV pour le sélénium, comme le début des transitions de la bande liante vers la bande antiliante. Il apparaît ainsi que l'intégrale de transfert β décroît, comme prévu, quand on passe du sélénium pur à $GeSe_2$. Il en résulte que, quand la concentration en germanium croît à partir du sélénium pur, la distance entre le barycentre de la bande $|\tau>$ et celui de la bande antiliante ne varie pratiquement pas, par contre, la largeur de la bande interdite entre la bande liante et la bande antiliante diminue de $2|\Delta|$ ($\Delta = \Delta_a = \Delta'_a = \Delta_b = \Delta'_b$) . C'est bien ce qu'on observe expérimentalement.

Nous allons brièvement résumer les résultats obtenus.

Le caractère semiconducteur des matériaux étudiés ici résulte d'un effet de remplissage des bandes $[|L> + |\rho>]$ et $|\tau>$; la bande interdite fondamentale (seuil fondamental optique) est déterminée par l'écart énergétique entre les états de doublets libres $|\tau>$ centrés autour des atomes de sélénium et les états antiliants des liaisons (Se-Ge) dans $GeSe_2$, (Se-Ge) et (Se-Se) dans $GeSe_4$ et $GeSe_6$ et enfin (Se-Se) dans Se. L'élargissement croissant de la bande $|\tau>$ dû à la

présence d'atomes de sélénium premiers voisins, est en grande partie responsable de la décroissance du seuil fondamental optique quand la concentration en sélénium augmente à partir de $GeSe_2$.

La valeur de V_T ($\simeq$ 0.2 eV) déduite des résultats de $GeSe_2$ est raisonnable par contre celle trouvée pour le sélénium (2.4 eV) semble grande par rapport à la valeur donnée par SHEVCHIK [129] ($|V_T| \sim 1$ eV).

Si l'on ne considère, comme LEMAN [117], THORPE et WEAIRE [119], FRIEDEL et LANNOO [123], que les interactions entre orbitales sur un même atome on a :

$$\Delta_a = \Delta_b = \frac{1}{2} \langle \phi_G \, |H| \, \phi'_G \rangle = \frac{E_p - E_s}{8} \quad \text{(niveaux 4s et 4p du Ge)}$$

$$\Delta'_a = \Delta''_a = \Delta'_b = \Delta''_b = \frac{1}{2} \langle \phi_S |H| \phi'_S \rangle = \frac{1}{2} \gamma^2 (E_p - E_s) \quad \text{(niveaux 4s et 4p du Se)}$$

Dans ce cas $|\Delta_a| \simeq 1$ et eV $|\Delta'_a| \sim 1.05$ eV. L'accord avec la valeur de Δ_a ($\sim$ 0.7 eV) déterminée à partir des résultats de $GeSe_2$ est satisfaisant.

Enfin, notre modèle nous a permis d'avancer deux interprétations possibles pour le minimum centré autour de 4,6 eV observé dans le spectre de réflectivité de $GeSe_2$. D'une part, cet accident peut être dû à la création d'une bande interdite dans la bande antiliante (Ge-Se) qui n'existe pas pour le composé monoélément Se. Ceci est, comme nous l'avons vu, une propriété générale des composés alternés AB (123,127). D'autre part ce minimum peut simplement refléter le début des transitions de la bande liante vers la bande antiliante. Cette dernière interprétation semble plus cohérente que la précédente avec l'évolution générale des spectres optiques quand on passe du sélénium pur à $GeSe_2$. De ce fait la bande d'absorption centrée autour de 3,5 eV reflète globalement toutes les transitions de la bande [illegible] vers la bande antiliante.

IV - CONCLUSION -

Pour étudier la structure électronique des composés Ge_xSe_{1-x} nous nous sommes inspiré des travaux de LEMAN [117] , THORPE et WEAIRE [119] , FRIEDEL et LANNOO [123] . Nous avons démontré, dans le cadre d'une hypothèse de découplage des différents types d'orbitales, que les résultats établis par ces auteurs sont directement exploitables dans le cas de $GeSe_2$ qui peut être considéré comme un super réseau de germanium. Par rapport à la structure de bande du germanium monoélément, l'existence d'atomes de sélénium reliant deux tétraèdres centrés autour du germanium fait apparaître des sous bandes dans les bandes liantes et antiliantes. Ce modèle est directement applicable aux composés de la même famille (GeS_2 GeO_2 , SiS_2 ...) . Nous avons étendu notre méthode de calcul de $GeSe_2$ aux composés Ge_xSe_{1-x} pour $0 \leq x \leq 1/3$. Le modèle se complique très vite dès que la teneur en sélénium augmente. Chaque atome de sélénium supplémentaire entre deux tétraèdres $GeSe_4$ se traduit par l'apparition de nouvelles sous bandes dans la bande de conduction et la bande de valence. De ce fait la largeur des différentes sous bandes diminue. A la limite, les atomes de germanium peuvent être considérés comme des atomes isolés donnant des états discrets dans le spectre ; la structure de bande est, dans ce cas, essentiellement déterminée par le sélénium. De fait, on observe expérimentalement qu'à partir de $GeSe_4$ la structure électronique (tout au moins jusqu'à 6 eV) est déterminée par le sélénium. Ce modèle est, à ce niveau, cohérent avec l'ensemble des propriétés optiques étudiées.

Il apparaît ainsi que les niveaux moléculaires, résultant d'une hybridation "sp^2" distordue sur les atomes de sélénium, constituent une bonne base de départ pour un calcul de structure de bande dans ces composés. Il serait possible de préciser davantage les interactions introduites (V_τ , ρ , interactions intratétraèdre et intertraèdre) pour calculer l'élargissement de ces niveaux moléculaires

en bandes d'énergie permise. Toutefois,ce travail ne semble pas s'imposer actuellement d'une part à cause des incertitudes qui subsistent concernant les données de structure dans ces composés, et d'autre part, du fait que nos résultats expérimentaux sont partiels et demandent à être complétés par d'autres expériences (réflectivité à haute énergie ($h\nu > 6$ eV) et photoémission).

DEUXIEME PARTIE

ANISOTROPIE DU DEPLACEMENT DE LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE ET CONFIGURATION ELECTRONIQUE LOCALE DANS LE SELENIUM TRIGONAL ET DANS LE TELLURE TRIGONAL

NOTE PRELIMINAIRE

Les principaux résultats de ce travail ont fait l'objet de deux publications :

I. "Anisotropie locale dans le tellure monocristallin par résonance magnétique nucléaire", M. BENSOUSSAN, J. Phys. Chem. Solids, 28, 1533 (1967)

II. "Détermination de la configuration électronique locale dans le sélénium trigonal et le tellure trigonal à partir de l'anisotropie du déplacement chimique de la R.M.N.", M. BENSOUSSAN, J. Phys. Chem. Solids, 35, 1661 (1974)

Il nous a semblé préférable de mettre ces articles en Annexe A et Annexe B. Ceci nous a permis de consacrer la présente partie à l'amélioration du modèle présenté dans l'Annexe B. L'amélioration proposée consiste à tenir compte de termes d'interactions entre états moléculaires. Nous arrivons ainsi à mieux rendre compte de la forme exacte du tenseur de déplacement chimique.

I - INTRODUCTION

Dans l'Annexe B nous avons donné une interprétation du tenseur de déplacement chimique $\vec{\vec{\sigma}}$, déterminé expérimentalement, dans un modèle purement moléculaire où l'on considère des liaisons parfaitement découplées. Nous avons alors déduit l'orientation des orbitales atomiques mises en jeu à partir des directions des axes propres de $\vec{\vec{\sigma}}$. Ceci conduit à des orbitales atomiques, associées à des liaisons issues d'un même site, ne pointant pas parfaitement vers les premiers voisins. De ce fait l'orbitale des électrons p, ne participant à aucune liaison (doublet libre), n'est pas perpendiculaire au plan contenant les trois atomes premiers voisins de la maille primitive du sélénium et du tellure trigonaux. Ce résultat suppose donc une perturbation de l'environnement local au niveau de chaque atome par rapport au schéma classique de la formation des liaisons.

Nous nous proposons ici de reprendre le calcul détaillé de $\vec{\vec{\sigma}}$ dans un modèle de liaisons fortes en tenant compte des différents couplages entre orbitales moléculaires. Le but recherché est d'obtenir un modèle simple mais décrivant suffisamment bien les résultats expérimentaux aussi bien dans le sélénium que dans le tellure. Ceci nous amène à prendre comme point de départ des orbitales atomiques "p" pures et à tenir compte des termes de couplage interatomiques entre premiers voisins et entre second voisins dans une même chaîne, par un calcul de perturbations au deuxième ordre.

Après un rappel des résultats expérimentaux concernant la détermination des éléments du tenseur $\vec{\vec{\sigma}}$, nous donnons une formulation théorique de ce tenseur en terme de population électronique à caractère "p". Nous présentons ensuite un modèle de structure de bandes ainsi qu'une méthode de calcul des populations dans les différentes bandes. La dernière partie est consacrée à une comparaison des résultats théoriques et expérimentaux, ainsi qu'à une analyse des limites de notre modèle.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

En Annexe A nous donnons les détails expérimentaux concernant les mesures de R.M.N. dans le tellure trigonal. Ces expériences montrent trois raies bien distinctes ayant chacune un déplacement anisotrope suivant l'orientation du champ magnétique appliqué par rapport aux axes cristallographiques (Annexe A, Fig. 4). Un résultat semblable a été obtenu dans le sélénium trigonal par KOMA et TANAKA (Annexe II, Ref. 2).

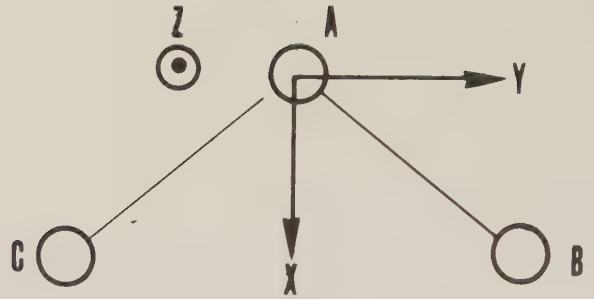
L'observation de trois raies dans les deux cas est due à l'existence de trois sites dans la maille primitive de ces cristaux qui possèdent la même structure cristalline (Annexe I, Fig. 1,2,3). Ces trois sites sont équivalents mais ne sont pas vus par le champ magnétique appliqué sous le même angle.

Les déplacements relatifs de ces raies sont mesurés en faisant tourner les cristaux respectivement autour de l'un des trois axes cristallographiques $O\vec{x}$, $O\vec{y}$, et $O\vec{z}$ (Fig. 1). Les résultats sont rassemblés dans les figures 6 et 7 de l'Annexe B. Comme nous allons le montrer, ceci est une propriété géométrique qui résulte de la nature tensorielle du déplacement chimique.

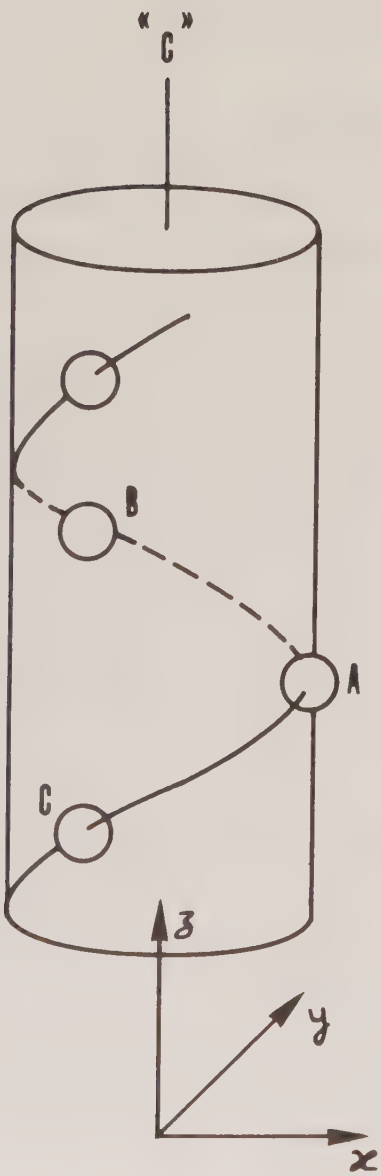
Le tellure trigonal et le sélénium trigonal existent à l'état naturel sous deux formes cristallines gauche ou droite suivant le sens des hélices par rapport à l'axe des chaînes (Fig. 1). Soient A, B, et C les trois sites de la maille primitive (Fig. 1). L'axe $O\vec{x}$ est un axe de symétrie d'ordre deux pour tout le cristal. Le tenseur de déplacement chimique $\vec{\vec{\sigma}}$ doit par conséquent être invariant dans une rotation de 180° autour de cet axe. Par ailleurs, afin de s'affranchir du problème délicat concernant le choix de la référence pour repérer les raies, on décompose $\vec{\vec{\sigma}}$ en une partie isotrope σ_0 et une partie anisotrope $\vec{\vec{\Delta\sigma}}$. La partie isotrope peut être choisie telle que la partie anisotrope soit à trace nulle. Dans le système d'axes xyz le tenseur $\vec{\vec{\Delta\sigma}}$ pour le site A est par symétrie de la forme :

$$\vec{\vec{\Delta\sigma}}_{xyz} = \begin{vmatrix} H & 0 & 0 \\ 0 & J & \pm L \\ 0 & \pm L & K \end{vmatrix} \qquad H + J + K = 0$$

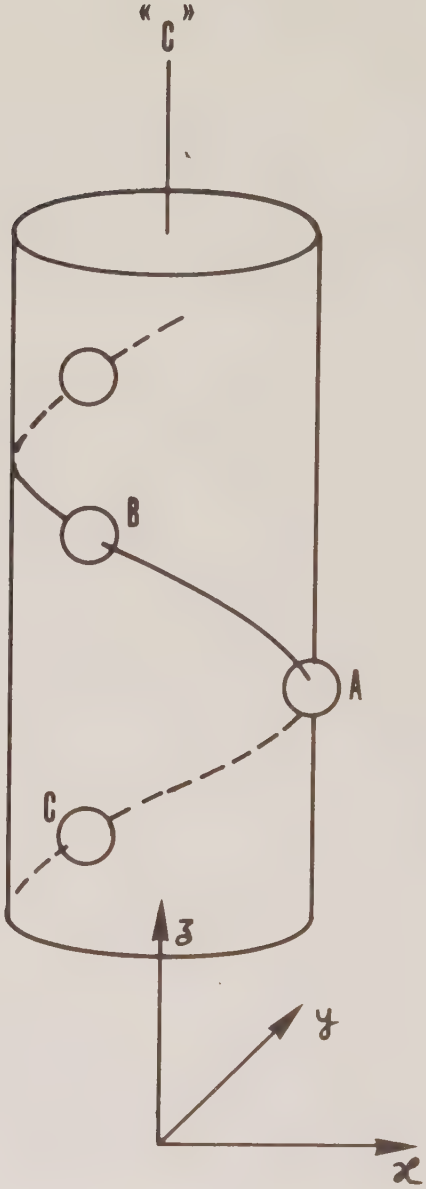
Les signes plus et moins correspondent respectivement aux variétés droite et gauche.



a



b



c

FIGURE 1 : Structure en chaîne et définition des axes dans le sélénium trigonal et dans le tellure trigonal.

a- maille élémentaire : l'axe $\vec{Z}$ est perpendiculaire au plan $(\vec{X}\vec{Y})$. contenant les trois atomes A, B et C.

b- cristal droit.

c- cristal gauche.

Soit $\vec{u}$ le vecteur unitaire de la direction du champ magnétique appliqué $\vec{H}_o$; la valeur de $\vec{\vec{\Delta\sigma}}$ dans cette direction est donnée par :

$$\Delta\sigma_u = \vec{u}.\vec{\vec{\Delta\sigma}}.\vec{u} = \sum_{i,j}^{3} u_i \, \Delta\sigma_{ij} \, u_j$$

D'où l'on déduit :

- Rotation autour de $\vec{Oz}$: ($\vec{u}.\vec{Ox} = \cos\alpha$) ($\vec{H}_o$ dans le plan xy)

$$\Delta\sigma(A) = \frac{H+J}{2} + \frac{H-J}{2} \cos 2\alpha$$

$$\Delta\sigma(B) = \frac{H+J}{2} + \frac{H-J}{2} \cos 2(\alpha \pm \frac{2}{3}\pi)$$

$$\Delta\sigma(C) = \frac{H+J}{2} + \frac{H-J}{2} \cos 2(\alpha \pm \frac{2}{3}\pi)$$

- Rotation autour de $\vec{Oy}$: ($\vec{u}.\vec{Oz} = \cos\alpha$) ($\vec{H}_o$ dans le plan xz)

$$\Delta\sigma(A) = \frac{K+H}{2} + \frac{K-H}{2} \cos 2\alpha$$

$$\Delta\sigma(B) = \frac{4K+H+3J}{8} + \frac{4K-(H+3J)}{8} \cos 2\alpha \pm \frac{\sqrt{3}}{2} L \sin 2\alpha$$

$$\Delta\sigma(C) = \frac{4K+H+3J}{8} + \frac{4K-(H+3J)}{8} \cos 2\alpha \mp \frac{\sqrt{3}}{2} L \sin 2\alpha$$

- Rotation autour de $\vec{Ox}$: ($\vec{u}.\vec{Oz} = \cos\alpha$) ($\vec{H}_o$ dans le plan yz)

$$\Delta\sigma(A) = \frac{K+J}{2} + \frac{K-J}{2} \cos 2\alpha + L \sin 2\alpha$$

$$\Delta\sigma(B) = \Delta\sigma(C) = \frac{4K+3H+J}{8} + \frac{4K-(3H+J)}{8} \cos 2\alpha \mp \frac{L}{2} \sin 2\alpha$$

La comparaison de ces expressions aux résultats expérimentaux est donnée en Annexe A et en Annexe B.

Il faut noter ici que du fait de l'existence d'une partie anisotrope du tenseur de déplacement chimique dans ces cristaux, la résonance magnétique nucléaire révèle pour une rotation autour de l'axe $\vec{Ox}$ (= $-\vec{Ox}$) une différence entre un cristal gauche et un cristal droit. Cependant ceci ne permet pas de déterminer la variété cristalline puisqu'il faut connaître également l'orientation absolue des axes cristallographiques. Par conséquent les éléments H, J et K peuvent être calculés sans ambiguité à partir des courbes expérimentales (Fig. 6 et 7, Annexe B) mais le signe de

l'élément L ne peut être déduit sans connaître la variété cristalline et l'orientation absolue des axes cristallographiques de l'échantillon étudié. D'une manière générale on ne peut donc déterminer que la valeur absolue de L.

Toutefois, KOMA, TAKIMO et TANAKA (Annexe B, Ref. 4) ont montré que, pour le tellure trigonal, l'analyse des piqûres en surface révèlées par attaque chimique (etch pits) permet de déterminer la variété cristalline et l'orientation absolue des axes cristallographiques. Cette analyse a été faite sur un grand nombre d'échantillons étudiés en même temps en R.M.N. Dans ce cas on peut déduire le signe de L (L est négatif).

Une telle analyse n'a pas été possible pour le sélénium trigonal (Annexe B, Ref. 2). Seule la valeur absolue de L est connue dans ce cas.

Les valeurs expérimentales de H, J, K et L sont données dans le tableau 1.

Il est commode pour la suite de la discussion d'associer à chaque atome un système d'axes $\vec{OX}$, $\vec{OY}$ et $\vec{OZ}$: $\vec{OX}$ et $\vec{OY}$ sont dans le plan contenant l'atome considéré et ses deux premiers voisins, $\vec{OZ}$ est perpendiculaire à ce plan (Fig. 1). Dans ce système d'axes le tenseur $\vec{\Delta\sigma}$ pour le site A est également de la forme :

$$\vec{\Delta\sigma}_{XYZ} = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & \pm d \\ 0 & \pm d & c \end{vmatrix} \qquad \text{avec } a + b + c = 0$$

Ici aussi les signes plus et moins correspondent respectivement aux variétés droite et gauche.

A partir de H, J, K et L on peut calculer a, b, c et d sans ambiguité :

$$a = H$$

$$b = \frac{J+K}{2} + \frac{J-K}{2} \cos 2\theta + L \sin 2\theta$$

$$c = \frac{J+K}{2} - \frac{J-K}{2} \cos 2\theta - L \sin 2\theta$$

$$d = \frac{J-K}{2} \sin 2\theta - L \cos 2\theta$$

θ est l'angle entre la direction de l'axe $\vec{OZ}$ et l'axe "c" des chaînes. Cet angle est de 63° 27' dans le sélénium et de 62° 17' dans le tellure.

	Se	Te
H	-28 + 0.3 p.p.m.	-610 + 7 p.p.m.
J	-230 ± 3 p.p.m.	362 ± 4 p.p.m.
K	258 ± 3 p.p.m.	248 ± 3 p.p.m.
L	+(93 ± 1) p.p.m.	-883 + 9 p.p.m.

TABLEAU 1

VALEURS EXPERIMENTALES DES ELEMENTS DU TENSEUR $\Delta\sigma_{xyz}$

	Se		Te
	L-	L+	L+
a	-28 p.p.m.	-28 p.p.m.	-610 p.p.m.
b	87 p.p.m.	235 p.p.m.	-455 p.p.m.
c	-59 p.p.m.	-207 p.p.m.	1065 p.p.m.
d	-251 p.p.m.	-140 p.p.m.	-454 p.p.m.

TABLEAU 2

VALEURS EXPERIMENTALES DES ELEMENTS DU TENSEUR $\Delta\sigma_{XYZ}$

Les résultats sont donnés dans le Tableau 2. Pour le sélénium il y a deux séries de valeurs à cause de l'ambiguité sur le signe de L. Quelles que soient les valeurs considérées, il apparaît une nette différence entre le sélénium et le tellure. Il semble difficile d'interpréter cette différence par de simples considérations géométriques étant donné que l'environnement local au niveau des premiers voisins est le même dans les deux cristaux (Annexes A et B).

Il faut aussi souligner dès maintenant que, l'élément non diagonal d étant non nul, les axes $\vec{OY}$ et $\vec{OZ}$ ne sont pas des axes propres de $\overleftrightarrow{\Delta\sigma}_{XYZ}$. Dans tout modèle moléculaire, où les orbitales moléculaires sont supposées parfaitement découplées, les directions de celles-ci sont imposées par le plan XY contenant les trois atomes de la maille élémentaire. Il apparaît ainsi clairement que de tels modèles ne peuvent rendre compte que de façon très approchée de la situation expérimentale.

III - FORMULATION DU DEPLACEMENT CHIMIQUE

Le déplacement chimique résulte de la contribution de plusieurs termes. D'une manière générale le terme important (Annexe B) provient de l'interaction au second ordre du moment orbital électronique avec le moment magnétique nucléaire de l'atome considéré. Ce terme fait intervenir l'état de base et tous les états excités dont le moment orbital est non nul (états électroniques à caractère p, d, f).

Reprenons l'expression du tenseur $\overleftrightarrow{\sigma}$ donnée dans l'Annexe B :

$$\overleftrightarrow{\sigma} = -\frac{e^2}{m^2c^2} \sum_{i,j} \frac{1}{E_j - E_i} < \psi_i \mid \frac{\vec{L}}{r^3} \mid \psi_j >< \psi_j \mid \vec{L} \mid \psi_i >$$

Ici les ψ_j désignent les états de bandes de conduction d'énergie E_j , et les ψ_i les états de bandes de valence d'énergie E_i.

Cette expression de $\overleftrightarrow{\sigma}$ se simplifie lorsque pour une paire donnée de bandes de valence et de conduction on utilise une approximation de "gap moyen" à savoir que l'on prend pour $E_j - E_i$ une valeur moyenne, tous calculs de structure de bandes faits. On obtient alors :

$$\vec{\vec{\sigma}} = -\frac{e^2}{m^2c^2} \sum_{v,c} \frac{1}{E_c - E_v} \sum_{\vec{k},\vec{k}'} < \vec{k},v \left| \frac{\vec{L}}{r^3} \right| \vec{k}',c><\vec{k}',c|L|\vec{k},v>$$

$\vec{k}$ et $\vec{k}'$ sont les vecteurs d'onde des états de la bande de valence v et de la bande de conduction c.

Dans une approximation de liaisons fortes on écrit :

$$|\vec{k},v> = \sum_{i,\alpha} C_{i\alpha}^{kv} \; |i,\alpha>$$

$$|\vec{k}',c> = \sum_{i,\alpha} C_{i\alpha}^{k'c} \; |i,\alpha>$$

où les $|i,\alpha>$ sont des états atomiques "s" ou "p", les $C_{i\alpha}^{kv}$ étant les coefficients du développement.

Le tenseur $\vec{\vec{\sigma}}$ est le produit de deux éléments de matrice. Le premier est un effet à courte distance à cause de sa dépendance en $1/r^3$. Pour le calcul de ce terme on peut négliger la partie de la fonction d'onde qui n'est pas centrée sur l'atome considéré. Par contre cette approximation n'est pas justifiée pour le second terme. Néanmoins, dans un premier temps, et ceci afin de réduire l'ampleur des calculs, nous allons admettre que cette approximation est également valable pour le deuxième terme, ce qui revient à négliger tous les termes interatomiques.

Le développement de $\vec{\vec{\sigma}}$ dans la base atomique conduit, en ne tenant compte que des termes intra-atomiques, à l'expression suivante pour l'atome i :

$$\sigma_{l,m}^{(i)} = -\frac{e^2}{m^2c^2} \sum_{c,v} \frac{N^v_{\alpha_i,\beta_i} \; N^c_{\alpha_i',\beta_i'}}{E_c - E_v} <i\alpha \left| \frac{L_l}{r^3} \right| i\alpha'><i\beta' | L_m | i\beta>$$

avec

$$N^v_{\alpha_i,\beta_i} = \sum_{\vec{k}} C_{i\alpha}^{kv*} \; C_{i\beta}^{kv}$$

$$N^c_{\alpha_i',\beta_i'} = \sum_{\vec{k}} C_{i\beta'}^{kc*} \; C_{i\alpha'}^{kc}$$

Les quantités N^v et N^c sont des populations dans les différentes bandes de conduction et de valence. Si maintenant on détaille les éléments de matrice du moment orbital $\vec{L}$ entre fonctions atomiques "p" de l'atome i , on arrive aux résultats du tableau 3.

$$\sigma_{XX} = C \sum_{c,v} \frac{1}{E_c - E_v} \left(N^v_{ZZ} N^c_{YY} + N^v_{YY} N^c_{ZZ} - 2 N^v_{ZY} N^c_{ZY} \right)$$

$$\sigma_{YY} = C \sum_{c,v} \frac{1}{E_c - E_v} \left(N^v_{ZZ} N^c_{XX} + N^v_{XX} N^c_{ZZ} \right)$$

$$\sigma_{ZZ} = C \sum_{c,v} \frac{1}{E_c - E_v} \left(N^v_{YY} N^c_{XX} + N^v_{XX} N^c_{YY} \right)$$

$$\sigma_{YZ} = C \sum_{c,v} \frac{1}{E_c - E_v} \left(-N^v_{XX} N^c_{ZY} - N^v_{ZY} N^c_{XX} \right)$$

avec $$C = - \frac{e^2 h^2}{m^2 c^2} < \frac{1}{r^3} >_p$$

TABLEAU 3

ELEMENTS DE $\vec{\vec{\sigma}}$ EN FONCTION DES POPULATIONS ELECTRONIQUES DANS LES DIFFERENTES BANDES DE CONDUCTION ET DE VALENCE (On tient compte ici du fait que $\vec{OX}$ est un axe de symétrie d'ordre deux pour le cristal).

L'anisotropie du déplacement chimique résulte, d'une part de la répartition spatiale des populations électroniques à caractère "p" entre les différentes bandes et donc de tous les couplages interbandes qui sont à la base de cette répartition, d'autre part de la séparation énergétique entre ces bandes.

Le calcul des populations de bandes nécessite un modèle de structure de bandes que nous allons détailler.

IV - MODELE DE STRUCTURE DE BANDES

Nous prendrons pour décrire la structure de bandes du sélénium trigonal et du tellure trigonal le modèle de liaisons fortes le plus simple possible. Nous tiendrons compte de toutes les interactions entre premiers voisins d'une même chaîne ainsi que de certaines interactions, entre seconds voisins, susceptibles de donner une contribution non négligeable. Nous commencerons par décrire une approximation dite moléculaire à partir de laquelle la structure de bandes détaillée peut se discuter plus facilement.

Les orbitales atomiques de départ sont les suivantes :

$$|S\rangle = |s\rangle$$

$$|Z\rangle = |p_z\rangle$$

$$|\sigma_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|p_x\rangle + |p_y\rangle\right)$$

$$|\sigma_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|p_x\rangle + |p_y\rangle\right)$$

Les trois fonctions "p" sont définies dans le système d'axes local XYZ de la figure 1.

Les orbitales $|\sigma_1\rangle$ et $|\sigma_2\rangle$, pointant approximativement vers les deux premiers voisins dans la chaîne, participent aux liaisons covalentes entre atomes. Les orbitales $|S\rangle$ et $|Z\rangle$ sont pleines et ne participent à aucune liaison (doublets libres).

L'approximation moléculaire consiste à ne tenir compte que des éléments de matrice suivants :

$$E_S = \langle S|h|S\rangle = E_s$$

$$E_Z = \langle Z|h|Z\rangle = E_p$$

$$E_\sigma = \langle \sigma_j|h|\sigma_j\rangle = E_p$$

$$\langle \sigma_1(A)|h|\sigma_2(B)\rangle = \langle \sigma_2(A)|h|\sigma_1(C)\rangle = -\beta \qquad (\beta > 0)$$

h est l'hamiltonien du système, $(-\beta)$ est l'intégrale de transfert entre atomes premiers voisins, E_s et E_p sont les énergies des niveaux atomiques 4s et 4p dans le sélénium et 5s et 5p dans le tellure. Dans ce modèle les interactions interorbitales sur un même atome sont rigoureusement nulles.

L'hypothèse simplificatrice supplémentaire généralement faite dans ce genre de calcul consiste à supposer orthogonales des orbitales $|s\rangle$ quelconques centrées sur des sites atomiques différents :

$$S = \langle \sigma_1(A)|\sigma_2(B)\rangle = \langle \sigma_2(A)|\sigma_1(C)\rangle = 0$$

Les orbitales liantes et antiliantes dans ce cas sont :

$$\left.\begin{matrix}|L(AB)\rangle \\ |A(AB)\rangle\end{matrix}\right\} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\sigma_1(A)\rangle \pm |\sigma_2(B)\rangle\right)$$

$$\left.\begin{matrix}|L(AC)\rangle \\ |A(AC)\rangle\end{matrix}\right\} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\sigma_1(C)\rangle \pm |\sigma_2(A)\rangle\right)$$

Les énergies des niveaux liants et antiliants sont :

$$E_A^L = E_\sigma \pm \beta$$

Le schéma de bande correspondant à cette description est donné dans la figure 2. Les orbitales moléculaires $|S\rangle$, $|Z\rangle$, $|L\rangle$ et $|A\rangle$ ainsi définies sont orthonormées.

Ce modèle donne une idée très simplifiée de la configuration électronique locale dans le sélénium et dans le tellure. Les six électrons de valence par atome remplissent les états "s", les états liants "p" et les états doublets libres "p". Les états antiliants "p" sont vides. Malgré

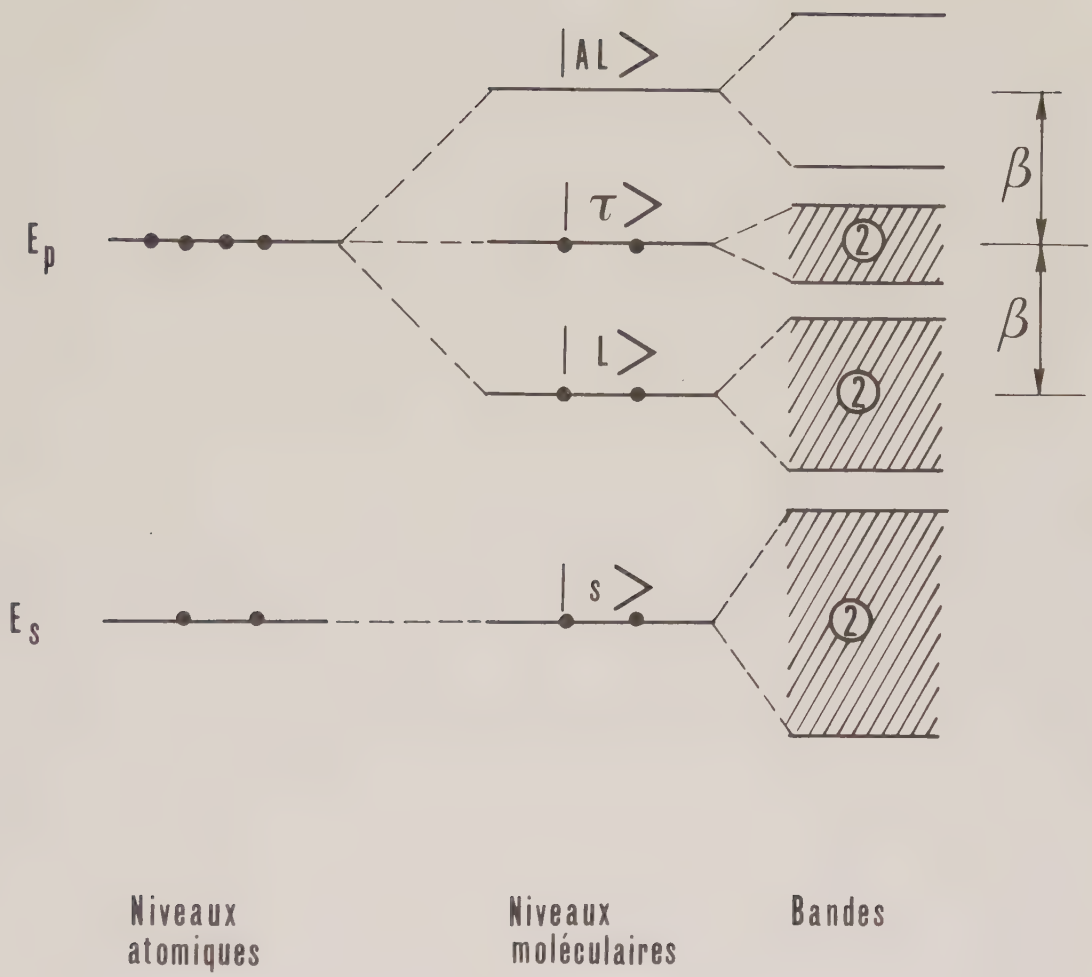


FIGURE 2 : Schéma de bande dans un modèle moléculaire du sélénium trigonal et du tellure trigonal. L'hybridation sp est négligée.

son schématisme , cette description est cependant en accord avec les résultats de photoémission (Annexe B, Ref. 42, 18) et les calculs de structure de bandes en pseudopotentiel (Annexe B, Ref. 19) qui montrent que la première bande de conduction est une bande antiliante et que la bande de valence est constituée de trois sous bandes : une bande doublet libre à caractère "p" pur, une bande liante et une bande doublet libre nettement séparée à caractère "s" très marqué.

A partir de ce schéma "moléculaire" le calcul complet de structure de bandes peut se faire en tenant compte de toutes les interactions entre premiers voisins autres que β . Si le modèle moléculaire a un sens, les niveaux S, Z, L et A doivent simplement s'élargir en bandes et subir un déplacement assez faible, tout en gardant leur identité (Fig. 2). Dans ce cas une méthode de perturbation pour les couplages interbandes doit converger.

L'évaluation des éléments de matrice de l'hamiltonien entre fonctions d'onde atomiques peut se faire en prenant en compte uniquement les intégrales à deux centres (approximation "à deux centres") (Annexe B, Ref. 35). On peut alors ramener le calcul des couplages entre premiers voisins à celui des intégrales à deux centres usuelles π et σ entre orbitales "p", β_{ss} entre orbitales "s" et $\beta_{s\sigma}$ entre orbitales "s" et "p". Dans l'Annexe C nous donnons tous les termes de couplage,entre les orbitales $|S\rangle$, $|Z\rangle$, $|L\rangle$ et $|A\rangle$ sur des sites premiers voisins, en fonction de ces intégrales élémentaires. On vérifie également dans cette même annexe que $\beta \simeq \sigma$: σ fixe donc la position en énergie des bandes supérieures et π donne un ordre de grandeur de la largeur de ces bandes.

Nous ne donnerons pas ici la structure de bandes qu'il serait possible d'obtenir. Ce qui nous intéressera plutôt, c'est de calculer par une méthode de perturbations l'effet de ces couplages supplémentaires sur les populations des diverses bandes et donc sur le déplacement chimique. Au passage nous sommes d'ailleurs en mesure de discuter qualitativement les transitions optiques dans ces systèmes. En effet, si le modèle moléculaire, tel que nous l'avons défini, est utilisé pour interpréter l'absorption optique dans le sélénium et le tellure, la probabilité de transition des états $|Z\rangle$ vers les états $|A\rangle$ est tout à fait négligeable alors qu'elle est importante de $|L\rangle$ vers $|A\rangle$ (1). Toutefois expérimentalement,

$\varepsilon_2(E)$ prend des valeurs importantes dans la première bande de valence (2). Ceci ne peut alors s'interpréter que s'il existe, comme nous l'introduisons dans notre modèle, d'une part, un couplage entre les bandes S, L et A , et d'autre part, un couplage entre les bandes Z et L.

Comme on le verra plus loin, il est important de souligner, dès maintenant, que le calcul des populations en perturbation (donc le déplacement chimique) fait apparaître un terme du premier ordre, dû à une interaction entre seconds voisins dans une même chaîne. Cette interaction provient du couplage entre orbitales $|\sigma>$, pointant vers le même atome A à partir des deux atomes B et C seconds voisins dans la maille primitive (Fig. 1). Nous noterons, pour simplifier la présentation, ce couplage :

$$< \sigma_1(C)|H|\sigma_2(B) > \; = \; -2\gamma \qquad (\text{avec } \gamma > 0)$$

Il est clair que ce terme bien que faible, peut donner une contribution non négligeable par rapport à l'interaction entre premiers voisins, du fait que cette dernière va intervenir au deuxième ordre.

V - CALCUL DES POPULATIONS EN PERTURBATION

Nous utiliserons pour ce faire un formalisme de fonctions de Green (3). Appelons V l'ensemble des interactions intra et interniveaux moléculaires autres que β . La résolvante $G = 1/(E-H)$ associée au système complet d'hamiltonien $H = h + V$ peut se développer en série de la façon suivante :

$$G = \sum_{n=0}^{\infty} g(Vg)^n$$

avec

$$g = \frac{1}{E-h}$$

Tout élément de matrice $<i\alpha|G|i\alpha'>$ de G, entre deux orbitales α et α' d'un même atome i, pourra donc se développer en fonction des puissances de :

$$g_Z = <Z_i|g|Z_i> = \frac{1}{E}$$

$$g_A = <A_i|g|A_i> = \frac{1}{E-\beta}$$

$$g_L = \langle L_i | g | L_i \rangle = \frac{1}{E+\beta}$$

$$g_s = \langle S_i | g | S_i \rangle = \frac{1}{E+\Delta}$$

Ici l'origine pour les énergies est prise au niveau "p" ; $\Delta = E_p - E_s$.

Il est clair que $\langle i\alpha | G | i\alpha' \rangle$ présentera donc des pôles simples ou multiples en $E = 0$; $\pm\beta$; $-\Delta$ qui sont les niveaux moléculaires définis précedemment. Ces pôles permettent de décrire l'élargissement en bandes. En particulier il est facile de montrer que la population $N^{\nu}_{\alpha_i,\alpha_i'}$ dans une bande dérivée du niveau moléculaire $E = E_\nu$ est donnée par (4) :

$$N^{\nu}_{\alpha_i,\alpha_i'} = \text{Résidu de en } E=E_\nu \quad \langle i\alpha | \sum_{n=o}^{\infty} g(Vg)^n | i\alpha' \rangle$$

Ceci donne évidemment une méthode tout à fait directe de calcul des populations à condition que le développement en série converge. Nous admettrons que c'est le cas et, dans un premier temps, nous pousserons jusqu'au deuxième ordre.

Le calcul des populations intra-atomiques mentionnées au Tableau 3 demande donc la connaissance des éléments de matrice G_{XX} , G_{YY} , G_{ZZ} et G_{YZ} sur un site donné. Pour ceci, il est pratique de les exprimer de la manière suivante :

$$G_{l,m} = \langle l | G | m \rangle = \langle l | g | m \rangle + \langle l | gUg | m \rangle$$

avec $$U = V + Vg\ V$$

Nous pouvons écrire alors :

$$\langle l | gUg | m \rangle = \sum_{\alpha i, \beta j} \langle l | i\alpha \rangle \langle i\alpha | g | i\alpha \rangle \langle i\alpha | U | j\beta \rangle \langle j\beta | g | j\beta \rangle \langle j\beta | m \rangle$$

La somme porte sur toutes les orbitales moléculaires $|i\alpha\rangle$ et $|j\beta\rangle$ associées aux sites i et j, premiers voisins du site considéré dans la même chaîne . Nous noterons :

$$U_{\alpha_i,\beta_j} = \langle i\alpha | U | j\beta \rangle$$

Le calcul complet des G_{lm} est donné en Annexe D.

Dans cette annexe nous donnons également les expressions des populations dans les différentes bandes en fonction de π , σ , $\beta_{s\sigma}$, Δ et γ .

Dans ces populations nous ne retiendrons que les termes les plus importants, à savoir $x = (\pi/\sigma)^2$ et $\alpha = \left(0{,}31\ (\beta^2_{s\sigma}/\sigma\Delta) - (\gamma/2\sigma)\right)$ pour la partie diagonale et $N^A_{ZY} = \mp\ 0{,}184\sqrt{x}$ pour la partie non diagonale (le signe supérieur est relatif à la variété droite, et le signe inférieur à la variété gauche). Les termes négligés doivent être beaucoup plus faibles. Le paramètre x est positif. Le signe de α va dépendre du rapport $\beta^2_{s\sigma}/\gamma\Delta$, donc en quelque sorte de l'importance respective des couplages entre premiers et seconds voisins dans une même chaîne.

Il reste donc dans notre problème simplement deux paramètres qui sont x et α .

Les expressions, ainsi simplifiées, des populations électroniques à caractère "p" dans les différentes bandes sont données dans le tableau 4. Nous allons utiliser celles-ci pour le calcul du déplacement chimique et discuter les résultats théoriques par rapport à la situation expérimentale.

VI - CALCUL DU TENSEUR DE DEPLACEMENT CHIMIQUE ET DISCUSSION

Le calcul du tenseur de déplacement chimique peut se faire immédiatement à partir des tableaux 3 et 4. Si l'on se limite aux termes du premier ordre en x et α , le résultat final est alors pour la variété droite :

$$\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{XYZ} = \frac{C}{2\beta} \begin{vmatrix} 1 - 2{,}14\ x + 2\alpha & 0 & 0 \\ 0 & 1 - 2x - 2\alpha & -0{,}184(1-3x-4\alpha)\sqrt{x} \\ 0 & -0{,}184(1-3x-4\alpha)\sqrt{x} & \frac{1}{2} + 0{,}78\ x \end{vmatrix}$$

avec $$C = -\frac{e^2\hbar^2}{m^2c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_p$$

Si nous en retirons la partie isotrope :

$$\sigma_o = \frac{C}{2\beta}\left(\frac{5}{6} - 1{,}12\ x\right)$$

	$\vert A >$	$\vert Z >$	$\vert L >$
N_{XX}	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2} x - \alpha$	x	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2} x + \alpha$
N_{YY}	$\frac{1}{2} - 0.52\ x + \alpha$	$1.04\ x$	$\frac{1}{2} - 0.52\ x - \alpha$
N_{ZZ}	$1.02\ x$	$1 - 2.04\ x$	$1.02\ x$
N_{YZ}	$\mp 0.184 \sqrt{x}$	$\pm 0.368 \sqrt{x}$	$\mp 0.184 \sqrt{x}$

TABLEAU 4

POPULATIONS SIMPLIFIEES DANS LES DIFFERENTES BANDES

Pour N_{YZ} les signes supérieurs et inférieurs correspondent respectivement aux variétés droite et gauche.

il reste :

$$\Delta\vec{\vec{\sigma}}_{XYZ} = \frac{C}{2\beta} \begin{vmatrix} \frac{1}{6} - 1.02\,x + 2\alpha & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{6} - 0.88\,x - 2\alpha & -0.184(1-3x-4\alpha)\sqrt{x} \\ 0 & -0.184(1-3x-4\alpha)\sqrt{x} & -\frac{1}{3} + 1.90\,x \end{vmatrix}$$

Notons immédiatement que ce résultat ne peut interpréter que partiellement la situation expérimentale à la fois pour le tellure et le sélénium. On trouve principalement que, d'une part, le signe des termes YY et ZZ (b et c) peut changer suivant que x est supérieur ou inférieur à 1/6 sans que le signe du terme XX (a) change, d'autre part le terme non diagonal ne peut être négatif que si x est supérieur à 1/3 (α étant d'une manière générale petit par rapport à x). Avant de comparer dans le détail les résultats théoriques aux valeurs expérimentales, il importe de souligner les points suivants :

1. En détaillant le tenseur $\vec{\vec{\sigma}}$ en fonction des expressions données en Annexe D pour les populations, il est facile de montrer que les termes en x, donc en $(\pi/\sigma)^2$, dans la partie diagonale proviennent essentiellement d'interactions du type $\langle L_i | h | L_{i\pm1} \rangle$ sur le site i .

2. Le terme non diagonal résulte entièrement de notre traitement de perturbation et fait intervenir le même type d'interaction que précédemment, mais cette fois-ci au premier ordre. Toutefois cet effet du premier ordre est atténué par un facteur géométrique qui rend le terme non diagonal du même ordre de grandeur que la correction apportée, par notre traitement, aux termes diagonaux.

3. Comme nous l'avons noté auparavant, le terme α prend en compte effectivement des interactions entre seconds voisins dans la même chaîne (paramètre γ). Ceci a pour résultat de réduire α comparativement au cas où on ne prend en considération que les interactions entre premiers voisins (paramètre $\beta_{s\sigma}$). L'effet des interactions du type $\langle S_i | h | L_{i\pm1} \rangle$ sur le déplacement chimique est ainsi masqué et la correction apportée par α aux termes diagonaux peut être plus faible que celle introduite par x .

En résumé il apparaît clairement que, par rapport au cas purement moléculaire ($x = \alpha = 0$), la perturbation la plus déterminante, dans notre modèle, pour rendre compte de la forme du tenseur de déplacement chimique

provient principalement du couplage entre les bandes Z, L et A.

Nous allons discuter séparement le cas du tellure et le cas du sélénium en ne considérant que les termes diagonaux. Les termes non diagonaux seront analysés à la suite de cette discussion.

a) Tellure :

Nous supposons $\beta \simeq 3$ eV . Cette valeur est estimée à partir des spectres de photoémission (Annexe B, Ref. 42 et 18). Par ailleurs nous prenons : $\langle 1/r^3 \rangle_{solide} \simeq 2 \langle 1/r^3 \rangle_{atomique}$. Cette correction de $\langle 1/r^3 \rangle_{solide}$ par rapport à l'atome libre est estimée par référence aux solides covalents où l'exposant de la fonction de Slater est augmenté de 30% dans le solide par rapport à l'atome libre (5). Il est alors possible de déduire des valeurs pour x et α à partir des termes diagonaux.

Nous trouvons : $x = 0{,}098$

$\alpha = 0{,}009$

Le terme x donne un ordre de grandeur du rapport π/σ à savoir $\pi/\sigma = 0{,}31$. Ce résultat est satisfaisant étant donné que, habituellement, π/σ est de l'ordre de 0,33 à 0,5 . De plus cette valeur est en accord avec celle (0,27) préconisée par HULIN (Annexe B, Ref. 35).

A partir de α on peut déduire un ordre de grandeur pour le paramètre γ en prenant des valeurs raisonnables pour les différents paramètres à savoir :

$\Delta \simeq 9$ eV (valeur atomique)

$\beta_{\sigma} \simeq 3$ eV

$\beta_{s\sigma} \simeq 2$ eV (compatible avec $\beta_{ss} \simeq 1{,}5$ eV et $\beta_{\sigma\sigma} =$

Ceci donne $\gamma \simeq 0{,}22$ eV : cette valeur semble raisonnable pour une interaction entre seconds voisins.

Notons enfin, qu'à partir de ces valeurs, nous pouvons calculer la partie isotrope du déplacement chimique. On trouve :

$\sigma_0 = -5190$ p.p.m.

Cette valeur est en accord également avec celle (-4700 p.p.m.) préconisée par WILLIG (6) et déduite d'un calcul théorique numérique du déplacement chimique de la fréquence de résonance du Te dans CdTe. De plus cet auteur donne à partir de cette évaluation une interprétation d'ensemble de toutes les fréquences de résonance mesurées dans les composés du tellure. Nous considérons donc que cet accord est une confirmation supplémentaire de notre calcul.

b) Sélénium :

A cause de l'ambiguité sur le signe de L nous allons ici distinguer deux cas pour discuter les résultats expérimentaux.

Nous supposons $\beta \simeq 4$ eV (Annexe B, Ref. 42,18). Une démarche en tous points analogue à celle adoptée pour le tellure nous conduit aux résultats suivants :

- 1° cas L négatif $x = 0{,}185$ $(\pi/\sigma \simeq 0{,}43)$
  $\alpha = 0{,}015$ $(\gamma \sim 0{,}3$ eV)
- 2° cas L positif $x = 0{,}207$ $(\pi/\sigma \simeq 0{,}46)$
  $\alpha = 0{,}026$ $(\gamma \simeq 0{,}3$ eV)

Quel que soit le cas considéré les valeurs ainsi déterminées paraissent raisonnables.

La différence essentielle, mise en évidence jusqu'ici, entre le sélénium et le tellure vient du rapport π/σ $\left((\pi/\sigma)_{Te} < (\pi/\sigma)_{Se} \right)$. Ceci peut signifier que le caractère doublet libre de la bande $|Z>$ est plus marqué dans le tellure que dans le sélénium. Les électrons dans cette bande participent donc notablement aux liaisons intrachaîne dans le sélénium. Ce résultat est en accord avec des calculs de densité de charges dans les différentes bandes (7) où l'on a environ 25% de charge liante dans la bande Z , à comparer avec 18,6% que donnerait notre modèle.

Malgré cet accord qui peut sembler raisonnable pour les termes diagonaux, il faut noter que si on injecte les valeurs de x ainsi déterminées dans le terme non diagonal, on trouve que d est égal à 285 p.p.m. pour le tellure (valeur expérimentale -454 p.p.m.) et 110 p.p.m. (1° cas) ou 63 p.p.m. (2° cas) pour le sélénium (valeurs expérimentales -251 p.p.m. (1° cas) et

-140 p.p.m. (2° cas)). L'accord s'avère donc moins bon pour σ_{YZ} .

Comme nous l'avons noté précédemment, pour rendre compte du signe du terme non diagonal il faut que x soit supérieur à 1/3 ; il faut donc que le rapport π/σ prenne des valeurs assez importantes ($\pi/\sigma > 0{,}58$), ce qui peut être le cas pour le sélénium, mais n'est pas du tout vérifié pour le tellure. Par ailleurs, si x est important l'approximation au deuxième ordre ne suffit plus. Toutefois, une estimation des corrections au deuxième ordre, par une resommation approximative des termes d'ordre supérieur dans le développement de la fonction de Green, montre que le résultat ne s'améliore pas. On en conclut que certains aspects ont été négligés dans le modèle utili

Pour améliorer ce modèle il faut noter les deux points suivants qui nous semblent les plus importants à souligner.

1) Nous avons toujours admis que le "gap moyen" entre $|Z\rangle$ et $|L\rangle$ était égal à celui entre $|Z\rangle$ et $|AL\rangle$, leur valeur commune étant égale à β . Ceci est une bonne approximation tant que l'interaction $\beta_{s\sigma}$ qui couple $|L\rangle$ et $|AL\rangle$ avec la bande $|S\rangle$ n'est pas trop grande, ce qui est généralement admis pour le tellure. Par contre, on s'accorde à penser que pour le sélénium ce couplage est nettement plus important. Cette interaction va donc remonter le barycentre des bandes $|L\rangle$ et $|AL\rangle$. Il devient alors possible qu'avant l'application des interactions du type $\langle Z|h|L\rangle$, ces deux bandes puissent être très proches en énergie, la bande $|AL\rangle$ s'éloignant de la bande $|Z\rangle$. Ceci conduit à remplacer, dans l'expression donnant $\vec{\sigma}$, les dénominateurs $E_c - E_v$ par une seule valeur moyenne Δ . Pour notre problème cette approximation peut se justifier dans deux cas : le premier si les bandes $|Z\rangle$ et $|L\rangle$, tous calculs faits, sont très proches l'une de l'autre ce qui n'est vérifié ni dans le sélénium ni dans le tellure ; le second lorsque les bandes $|Z\rangle$ et $|L\rangle$ avant couplage sont pratiquement dégénérées, auquel cas les populations après interaction se répartissent également dans chaque bande,ce qui semble être partiellement vérifié dans le sélénium (7) et non dans le tellure. Par ailleurs, on peut se demander si dans ce cas le calcul des populations peut se faire de façon simple en fonction des paramètres définis précédemment. Bien que le calcul en perturbations ne soit plus valable pour les bandes de valence (en effet les termes du type $\beta_{s\sigma}/(\Delta-\beta)$ deviennent importants et doivent être resommés), il peut le rester pour la bande antiliante (où les termes correspondants sont

en $\beta_{s\sigma}/(\Delta+\beta)$ et donc plus faibles dans la limite envisagée), auquel cas les populations dans la bande antiliante sont celles données dans le tableau 4, les populations dans la bande de valence s'en déduisent facilement. On obtient alors pour la variété droite :

$$\vec{\vec{\Delta\sigma}}_{XYZ} = \frac{C}{\Delta} \begin{vmatrix} -0,13\ x + \alpha & 0 & 0 \\ 0 & -0,18\ x - \alpha & 0,184(x+\alpha)\sqrt{x} \\ 0 & 0,184(x+\alpha)\sqrt{x} & 0,31\ x \end{vmatrix}$$

Il est évident que cette expression ne peut interpréter que le cas du sélénium où σ_{ZZ} est négatif et non celui du tellure où σ_{ZZ} est positif. De plus le terme non diagonal, bien qu'ayant le bon signe, est beaucoup trop faible par rapport à la valeur expérimentale. Ceci montre que certains aspects ont encore été négligés dans cette approximation d'énergie moyenne entre la bande antiliante et la bande de valence considérée dans son ensemble.

La description réelle est probablement intermédiaire entre ces deux modèles extrêmes de répartition en énergie des populations entre les différentes sous bandes de la bande de valence. Ceci est parfaitement compréhensible surtout pour les populations croisées N_{YZ} et donc pour le terme non diagonal du tenseur de déplacement chimique.

2) Pour le calcul de $\vec{\vec{\sigma}}$ nous avons négligé les termes interatomiques, ce qui nous a conduit, dans notre calcul, à ne considérer que les couplages intrachaînes. Si nous tenons compte pour l'élément de matrice $\langle \vec{k}', c|L|\vec{k}, v\rangle$ des termes intersites, l'expression de $\vec{\vec{\sigma}}$ devient :

$$\sigma^{(i)}_{l,m} = -\frac{e^2}{m^2c^2} \sum_{c,v} \frac{\sum_j N^v_{\alpha i \beta j} N^c_{\alpha' i' \beta' j}}{E_c - E_v} \langle i\alpha| \frac{L_l}{r^3} |i\alpha'\rangle\langle j\beta'|L_m|j\beta\rangle$$

La somme sur j inclut évidemment le site i et peut s'étendre aux sites premiers voisins dans la même chaîne et seconds voisins dans les chaînes voisines. Ceci fait apparaître des populations intersites que nous avons négligées jusqu'à présent. Le calcul détaillé de $\vec{\vec{\sigma}}$ dans ce cas devient complexe et sort du cadre de ce travail. Néanmoins il est clair que ces populations, interatomiques, risquent de faire intervenir des termes du

premier ordre en (π/σ) et de ce fait modifier de façon non négligeable les éléments du tenseur $\overleftrightarrow{\sigma}$. Ceci sera certainement plus sensible sur le terme non diagonal σ_{YZ} qui résulte entièrement de la perturbation que l'on introduit par rapport au cas purement moléculaire.

VII - CONCLUSION

Nous avons développé dans ce travail un calcul détaillé du tenseur de déplacement chimique dans le sélénium et dans le tellure trigonaux par une méthode directe en liaisons fortes. Il apparaît clairement, d'après ce calcul, qu'un modèle moléculaire est insuffisant pour interpréter la forme exacte du tenseur de déplacement chimique, aussi bien pour le sélénium que pour le tellure, et qu'il faut prendre en compte les interactions entre états moléculaires. En particulier, nous avons montré qu'en ne tenant compte que des termes intraatomiques, il devient possible avec des valeurs tout à fait raisonnables de ces interactions, d'expliquer les changements de signes observés pour les termes diagonaux entre le sélénium et le tellure. Toutefois cette approximation élémentaire, bien que faisant apparaître un terme non diagonal, ne permet pas de rendre compte de la valeur expérimentale de ce terme aussi bien pour le sélénium que pour le tellure. Un raffinement du modèle, qui consisterait à tenir compte également des termes interatomiques, peut conduire à expliquer ce désaccord. Ceci peut constituer une extension de ce travail.

Néanmoins il apparaît clairement, dans le cadre du modèle développé ici, que la différence essentielle entre le sélénium et le tellure, mise en évidence par les anisotropies du déplacement chimique, provient du caractère plus ou moins liant de la bande de valence située à plus haute énergie (doublet libre "p"). Ce caractère liant apparaît comme une perturbation par rapport au modèle moléculaire où l'on considère les orbitales moléculaires parfaitement découplées, la perturbation étant le couplage intra et interatomique entre la bande $|Z>$ et les bandes $|L>$ et $|A>$. Des calculs de densité de charge autour d'un site (7) par une méthode "self-consistente d'ondes planes orthogonalisées " (S.C.S.O.P.W.) indiquent par ailleurs, essentiellement dans le sélénium, un tel effet. Nous considérons ceci comme une confirmation de notre modèle.

Nous avons ainsi montré que le déplacement chimique est extrêmement sensible à toute perturbation des liaisons chimiques autour d'un atome donné. La perturbation induit des modifications dans la répartition des populations électroniques à caractère "p" entre les différentes bandes et donc dans la répartition des charges autour de chaque site. Cette considération est générale et rend intéressante l'extension de notre méthode de calcul à d'autres composés de Se et Te où les fréquences de résonance sont mesurées afin de tenter une interprétation d'ensemble en fonction de la perturbation de la configuration électronique locale résultant des différences entre les environnements locaux de Se ou de Te dans ces composés. Il faut rappeler que très peu de grandeurs physiques (optiques ou électriques) donnent accès aussi directement à la mesure de telles variations).

Il est intéressant de souligner pour finir le parallèle qui peut être fait entre la détermination du tenseur de déplacement chimique et les calculs de susceptibilité diélectrique (8) (modèles spectroscopiques). Cette approche est en cours (9) pour le sélénium et le tellure et constitue également une extension originale de ce travail.

RESUME GENERAL DES RESULTATS ET CONCLUSIONS FINALES

Comme nous l'avons souligné en introduction, notre travail présente un double aspect : d'une part, une étude approfondie d'un ensemble de propriétés (préparation, structure atomique locale et structure électronique) par des techniques expérimentales complémentaires, de composés amorphes et cristallins appartenant à un système très peu connu ; d'autre part, une analyse détaillée de l'anisotropie du déplacement de la résonance magnétique nucléaire, dans le but de préciser la configuration électronique locale dans deux matériaux relativement mieux connus : le sélénium et le tellure trigonaux.

En ce qui concerne le premier point, aucune étude systématique de ce genre (reliant les propriétés des mélanges amorphes répartis sur une large gamme de composition à celles du composé cristallin stable de ce système) n'a jamais été entreprise, à notre connaissance, sur un système de ce type, peut être à cause du grand nombre d'échantillons et de mesures qu'elle exige. Dans cette étude nous apportons une contribution d'une part à la mise en évidence de la configuration locale dans la nouvelle variété cristalline de $GeSe_2$ préparée au C.N.E.T. , d'autre part à la connaissance, jusque là presque inexistante, des propriétés optiques des composés amorphes Ge_xSe_{1-x} ($0 \leq x \leq 1/3$) et de $GeSe_2$ cristallin (phase C.N.E.T.) dans la zone de transparence, au voisinage de la bande interdite et dans le domaine des transitions interbandes jusqu'à 6 eV.

Rappelons brièvement les principaux résultats obtenus.

Nous avons montré qu'il est possible de préparer des composés amorphes Ge_xSe_{1-x} dans une grande gamme de composition $0 \leq x \leq 0.42$

par fusion en ampoules scellées sous vide avec un refroidissement plus ou moins rapide suivant x . Notre définition implicite d'un matériau amorphe est basée sur le mode d'obtention et sur le spectre de diffraction de rayons X (absence totale de raies). Tous les échantillons utilisés dans cette étude répondent à cette définition opérationnelle. Le composé cristallin $GeSe_2$ stable défini dans cette gamme de composition a également été préparé ; c'est un composé lamellaire. Il est apparu d'après l'analyse aux rayons X, que la structure de ce cristal est différente de celle rapportée dans la littérature. Un des aspects de cette différence se traduit par la taille de la maille élémentaire (72 atomes pour la variété décrite dans la littérature ; 48 atomes pour la variété C.N.E.T). Le peu d'informations dont on dispose concernant la variété citée dans la littérature interdit toute comparaison très poussée avec nos résultats. Les structures cristallines de ces deux variétés de $GeSe_2$ restent inconnues pour le moment. Le problème de savoir pourquoi nous obtenons une variété plutôt que l'autre, (alors que différentes méthodes de préparation ont été utilisées), n'est pas encore élucidé.

L'emploi de deux techniques expérimentales différentes (diffusion Raman et R.M.N.) nous a permis d'apporter des éléments d'information complémentaires sur la structure locale dans $GeSe_2$ cristallin (variété C.N.E.T.) . Les 32 sites sélénium de la maille élémentaire de ce cristal se répartissent en trois groupes de sites équivalents dont la configuration électronique est probablement assez proche de celle du sélénium trigonal (coordinance 2). L'environnement tétraèdrique au niveau des sites germanium semble très peu distordu et donc ne se différencie pas suivant les 16 sites Ge. Il serait très intéressant de compléter ce travail par la détermination précise des tenseurs de déplacement chimique susceptibles de donner, comme nous l'avons montré pour le sélénium et le tellure hexagonaux, des informations sur les symétries locales. L'étude comparée des spectres de diffusion Raman de $GeSe_2$ et de GeS_2 monocristallins devrait également apporter des éléments de réponse sur la structure cristalline du fait de l'étroite analogie

existant entre les variétés cristallines de ces deux composés.

L'étude des propriétés optiques nous a permis d'établir les caractéristiques principales de la structure électronique dans ces composés (singularités importantes de celle-ci dans la gamme spectrale étudiée).

$GeSe_2$ cristallin présente une transition directe avec un caractère excitonique très marqué pour une polarisation parallèle à l'axe $\vec{a}$, et une transition indirecte ou très atténuée pour une polarisation parallèle à l'axe $\vec{c}$ ($\vec{a}$ et $\vec{c}$ sont dans le plan de clivage).

La première transition directe (2,8 eV environ) rencontrée dans $GeSe_2$ cristallin semble maintenue dans $GeSe_2$ amorphe. De ce fait le déplacement (de l'ordre de 400 meV) vers les faibles énergies, mis en évidence sur la limite d'absorption quand on passe de $GeSe_2$ cristallin à $GeSe_2$ amorphe, apparaît comme étant lié à un mécanisme d'absorption supplémentaire dû à une perturbation de l'environnement local (fluctuation des angles de liaison par exemple). L'étude en fonction de la température montre que ce mécanisme (effet de volume) masque complètement l'effet plus fin d'élargissement par des phonons, ce dernier étant prépondérant dans $GeSe_2$ cristallin.

L'évolution des limites d'absorption en fonction de x dans les composés amorphes Ge_xSe_{1-x} est étroitement corrélée à l'ordre local. Cette corrélation donne des indications, sur la structure locale, qui vont dans le même sens que celles obtenues par diffusion Raman.

Les indices de réfraction à 1.06 µ, bien que corrélés comme les limites d'absorption à l'ordre local, varient très peu (4 %) avec x pour $0 < x < 0.33$. Ceci est probablement lié à l'existence d'une bande d'absorption centrée autour de 3,5 eV mise en évidence sur les spectres de réflectivité de tous ces composés.

L'analyse de la dispersion des indices loin des limites de transparence, dans $GeSe_2$ cristallin et amorphe, montre l'existence d'une bande d'absorption centrée entre 3 eV et 4 eV. Ceci est également corroboré par les résultats de réflectivité dans ces matériaux.

Les mesures de biréfringence dans $GeSe_2$ monocristallin indiquent que la plus forte anisotropie d'indice est observée perpendiculairement au plan de clivage. Parallèlement au plan de clivage, l'anisotropie des indices semble être due à une dépendance des forces d'oscillateurs en fonction de la polarisation et non à l'existence de deux bandes d'absorption distinctes en énergie. L'étude détaillée en fonction de la polarisation et de la température apporte une confirmation de ce résultat. Ces propriétés sont probablement liées au fait que, dans un cristal lamellaire, l'anisotropie des liaisons parallèlement et perpendiculairement au plan de clivage n'est pas de même nature (liaisons intrafeuillets et liaisons interfeuillets).

L'étude comparée des spectres de réflectivité de $GeSe_2$ cristallin et amorphe montre clairement que l'ordre à grande distance se traduit par des structures fines probablement associées à des points particuliers de la zone de Brillouin. Par contre les seuils principaux (2,8 eV et 4,6 eV) sont maintenus même en l'absence d'ordre à grande distance. L'interprétation de ces résultats est faite essentiellement en considérant les transitions électroniques issues de groupes de niveaux de valence (correspondant à des types de liaisons chimiques identiques : niveaux moléculaires) vers des groupes de niveaux de conduction de même nature. Malgré la naïveté de cette approche, elle présente le mérite d'être cohérente avec l'ensemble des propriétés optiques qui semblent être déterminées en grande partie par l'ordre à courte distance (coordinance des atomes et distances interatomiques).

Cette interprétation est justifiée par une approche en "liaisons fortes" de la structure électronique de ces composés. Le point de départ consiste à prendre des niveaux moléculaires. Des considérations sur des fluctuations des angles de liaison au niveau des sites sélénium permettent de justifier que le niveau moléculaire de valence situé à plus haute énergie est un doublet libre à caractère "p" pur sur le sélénium. L'élargissement de ces niveaux moléculaires en bandes est obtenu par l'introduction d'interactions interorbitales moléculaires sur les différents sites. Cette approche nous permet de donner les limites des bandes d'énergie permise et d'identifier certaines singularités de la densité d'états en fonction des positions relatives des niveaux moléculaires de départ et des termes d'élargissement. Nous montrons en particulier que $GeSe_2$ peut être considéré comme un super réseau de germanium. Par rapport à la structure de bande du germanium monoélément, l'existence d'atomes de sélénium reliant

deux tétraèdres centrés autour du germanium fait apparaître des sous bandes dans les bandes liantes et antiliantes. La connaissance des caractère "s" et "p" des bandes ainsi déterminées permet de rendre compte de l'allure des spectres optiques essentiellement dans $GeSe_2$.

Ce travail devrait être complété sur le plan expérimental par l'étude des spectres optiques de $GeSe_2$ monocristallin pour une polarisation perpendiculaire du plan de clivage (la mise en forme des échantillons pose des problèmes délicats) et l'extension du domaine spectral exploré (Réflectivité à haute énergie, photoémission), et,sur le plan théorique, par l'introduction de l'effet du réseau (ordre à grande distance) et l'amélioration du modèle, tout en restant dans le cadre des "liaisons fortes", afin de déterminer l'allure des densités d'états électroniques.

Dans la deuxième partie de ce travail nous avons développé un calcul détaillé du tenseur de déplacement chimique dans le sélénium et le tellure trigonaux, en ne tenant compte que des termes intraatomiques sur un site donné. Notre calcul est fondé sur un modèle de liaisons fortes où les couplages interorbitales moléculaires, entre premiers voisins et entre seconds voisins dans une même chaîne, sont pris en compte par un traitement de perturbation. Nous arrivons ainsi à interpréter la situation expérimentale aussi bien dans le sélénium que dans le tellure. En particulier, il devient possible, avec des valeurs tout à fait raisonnables de ces interactions, d'expliquer les changements de signes observés pour les termes diagonaux entre le sélénium et le tellure. Toutefois, cette approximation élémentaire, bien que faisant apparaître un terme non diagonal, ne permet pas de rendre compte de la valeur expérimentale de ce terme. Un raffinement du modèle, par l'introduction des termes interatomiques peut conduire à améliorer ce résultat. Ceci peut constituer une extension de ce travail. Néanmoins il apparaît clairement que la différence essentielle entre le tellure et le sélénium provient du caractère plus ou moins liant de la bande supérieure de valence associée au doublet libre "p" pur. Nous avons ainsi montré que la connaissance de l'anisotropie du déplacement de la résonance magnétique nucléaire est un outil bien adapté à l'étude de la configuration électronique locale. Cette grandeur permet d'obtenir des indications, d'une part sur la répartition des populations électroniques à caractère "p" entre les

différentes bandes et donc sur la répartition des charges au niveau de chaque site, d'autre part sur la séparation énergétique des bandes. Notre méthode de calcul peut s'appliquer à d'autres composés de Se et de Te où les fréquences de résonance sont menées, afin de tenter une interprétation d'ensemble suivant les environnements locaux de Se ou de Te dans ces composés.

Il est intéressant de souligner également ici l'analogie ou la complémentarité qui peut exister entre la détermination du tenseur de déplacement chimique et les calculs de susceptibilité diélectrique (modèle spectroscopique, règles de sélection). Le sélénium et le tellure semblent des cas favorables. Ceci peut constituer également une extension originale de ce travail.

ANNEXE A

J. Phys. Chem. Solids Pergamon Press 1967. Vol. 28, pp. 1533–1539. Printed in Great Britain.

ANISOTROPIE LOCALE DANS LE TELLURE MONOCRISTALLIN PAR RESONANCE MAGNETIQUE

M. BENSOUSSAN

Laboratoire B.P. Grégory, Ecole Polytechnique, Paris

(*Reçu le* 24 *janvier* 1967)

Résumé—La raie de résonance magnétique nucléaire (RMN) du tellure monocristallin est déplacée de façon relativement importante et fortement anisotrope. Le spectre de R.M.N. possède une, deux ou trois raies suivant l'orientation du monocristal dans le champ magnétique directeur. Nous avons pu déterminer directement la partie anisotrope du tenseur de déplacement chimique et ses axes propres. Les directions de ces axes sont données par rapport aux axes cristallins. Les résultats sont discutés en fonction de la symétrie cristalline du tellure.

Abstract—The nuclear magnetic resonance (N.M.R.) line in a single crystal of tellurium presents a large and strongly anisotropic shift. The N.M.R. spectrum has one, two or three lines depending upon the orientation of the single crystal with respect to the direction of the applied magnetic field. We have been able to determine directly the anisotropic part of the chemical shift tensor and its principal axes. The directions of these axes are given relative to the crystallographic axes. The results are discussed in connection with the crystal symmetries of tellurium.

INTRODUCTION

Le tellure est un semiconducteur où il n'existe[1] pour les électrons ni paramagnétisme orbital ni paramagnétisme de spin. Cependant dans un champ magnétique l'interaction électron-noyau au second ordre a pour effet l'apparition d'un champ magnétique supplémentaire à l'emplacement du noyau. Ce champ électronique H_e est proportionnel au champ appliqué H_0. On le définit[2] par :

$$H_e = \vec{\sigma} \cdot H_0$$

où $\vec{\sigma}$ est le tenseur de déplacement chimique. Les propriétés du tenseur $\vec{\sigma}$ dépendent de la symétrie cristalline du corps considéré. Dans le cas d'une symétrie $\vec{\sigma}$ est un tenseur scalaire et dans le cas d'une symétrie quelconque il possède une partie anisotrope. Cette partie anisotrope donne des renseignements sur la distribution électronique autour du noyau et sur la nature des liaisons. Pour l'atteindre de façon directe, il faut pouvoir mesurer la position de la raie de résonance magnétique nucléaire (RMN) en fonction de l'orientation d'un monocristal. A notre connaissance, elle a été observée sur un monocristal seulement dans le cas du carbone 13 dans la calcite ($CaCO_3$) par Lauterbur.[3] Lorsqu'il n'est pas possible de travailler sur un monocristal, on la déduit indirectement soit à partir de la largeur de raie pour une poudre[4,5] où les cristallites sont orientés au hasard ; soit à partir du temps de relaxation spin-réseau T_1 pour un liquide.[6]

La résonance magnétique nucléaire du tellure a été observée pour la première fois par Dharmatti et Weaver[7-8] qui notent l'absence de tout déplacement relatif de la raie entre une solution de $TeCl_2$ et du tellure en poudre. Plus tard, Ramanuja[9] a fait l'étude de la relaxation spin-réseau sur du tellure en poudre. Il obtient une raie dissymétrique et l'attribue à de mauvaises conditions de passage. Nous pensons que cette explication n'est pas satisfaisante. La dissymétrie de la raie n'est pas due uniquement aux conditions de passage, mais à la superposition de plusieurs raies, et un monocristal donne bien un spectre dont la structure dépend de l'orientation du cristal dans le champ magnétique appliqué. Le présent travail sur un monocristal de tellure nous a permis d'établir de façon directe à température ordinaire

la partie anisotrope du tenseur $\vec{\vec{\sigma}}$ ainsi que ses axes propres par rapport aux axes cristallins.

1. STRUCTURE CRISTALLINE DU Te

1.1 *Structure cristalline*

Le cristal de tellure est constitué de chaînes parallèles (Fig. 1). Les atomes se rangent en hélices sur une chaîne. Le pas de l'hélice est de

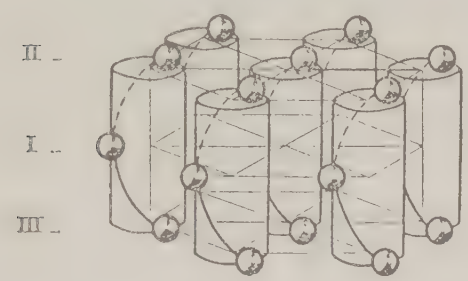


FIG. 1. Structure en chaîne de tellure.

$c = 5{,}91$ Å. Les axes "c" des chaînes ont pour trace sur un plan qui leur est perpendiculaire les noeuds d'un réseau hexagonal de constante $a = 4{,}44$ Å (Fig. 2). On peut obtenir tout le cristal de tellure à partir de la maille élémentaire formée de trois atomes (Fig. 3) par des translations nc suivant l'axe "c" et des translations ma suivant les axes $\overrightarrow{0X_1}$, $\overrightarrow{0X_2}$, $\overrightarrow{0X_3}$ et leurs bissectrices (Fig. 2), m et n étant des nombres entiers. Pour un cristal de tellure donné, les hélices s'enroulent toutes dans un même sens, ce qui donne un tellure gauche ou droit.

Une particularité de cette structure est l'existence de trois sites qui sont les trois atomes de la maille élémentaire. Ils se déduisent l'un de l'autre par une rotation de $2\pi/3$ autour de l'axe "c" et une translation de $c/3$ le long de ce même axe.

1.2 *Relation entre la structure et les propriétés du* Te

Toutes les propriétés du tellure rendent compte du caractère anisotrope de sa structure cristalline : on a à distinguer entre une anisotropie macroscopique et une anisotropie locale, car pour le tellure la symétrie locale au niveau d'un site ne correspond pas à la symétrie globale de tout le cristal.

Pour l'ensemble du cristal, on a un axe de répétition d'ordre trois, l'axe "c" et trois axes de symétrie $\overrightarrow{0X_1}$, $\overrightarrow{0X_2}$ et $\overrightarrow{0X_3}$. C'est ainsi que des grandeurs physiques macroscopiques qui caractérisent le tellure se définissent par rapport à l'axe

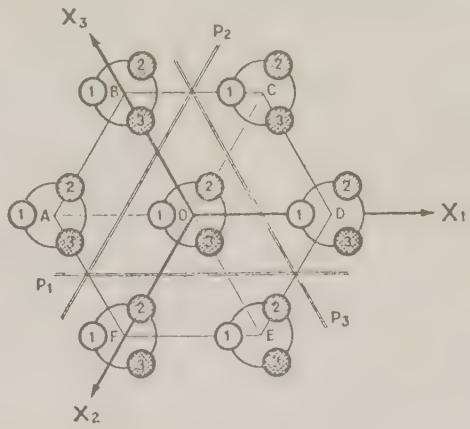


FIG. 2. Projection sur un plan perpendiculaire à l'axe "c" de la Fig. 1. Les indices 1, 2 et 3 correspondent au plan I, II et III. Les plans P_1, P_2, P_3 sont les plans de clivage du tellure. Ils contiennent l'axe "c" et respectivement l'axe X_1, X_2, X_3. L'atome O_1 a :

2 premiers voisins O_2O_3 sur la même chaîne $d = 2{,}85$ Å

4 seconds voisins A_2 A_3 B_3 F_2 sur des chaînes adjacentes

$$d_2 = 3{,}46 \text{ Å}$$

6 troisièmes voisins A_1, B_1, C_1, D_1, E_1, F_1 sur le même plan que O_1

$$d_3 = 4{,}44 \text{ Å}$$

2 quatrièmes voisins O_2' et O_3' sur la même chaîne

$$d_4 = 4{,}45 \text{ Å}$$

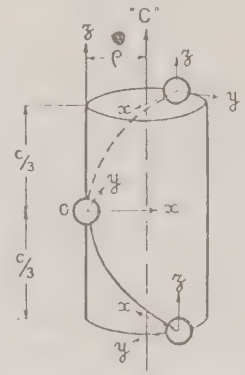


FIG. 3. Maille élémentaire avec
$c = 5{,}91$ Å
$\rho = 1{,}19$ Å.

FIG. 4. Spectre de RMN du tellure monocristallin pour différentes orientations du cristal ($H_0 = 9700$ G). L'axe de rotation "y" du cristal est perpendiculaire au plan de clivage. Quand le champ H_0 est le long de l'axe "c" ($\varphi = 0°$) les 3 sites 1, 2, 3 sont équivalents, il y a une seule raie. Puis l'axe s'écarte de H_0' les sites ne sont plus équivalents, il y a 3 raies. Pour $\varphi = 65°$ le site 1 est équivalent au site 3 ou 2 suivant que le monocristal est gauche ou droit, il y a 2 raies, une grande et une petite. Pour $\varphi = 90°$, H_0 le long de l'axe X_1, les sites 2 et 3 sont équivalents, il y a 2 raies.

"*c*" par deux paramètres (parallèle et perpendiculaire). Par exemple, le tenseur de conductivité électrique s'écrit dans ces axes :

$$\vec{\sigma} = \begin{vmatrix} \sigma_\perp & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_\perp & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_\parallel \end{vmatrix}$$

Ces paramètres ont été déterminés expérimentalement.[10]

Par contre, pour un site donné on n'a plus qu'un axe de symétrie, l'axe $\overrightarrow{0X}$. La symétrie au niveau d'un site est lié à la configuration électronique autour du noyau. La nature des liaisons chimiques peut renseigner sur cette configuration, mais elle est assez mal connue dans un cristal de tellure. Nos expériences constituent un moyen d'étude de cette symétrie.

2. EXPERIENCE

Généralement dans les solides, le déplacement de la raie de RMN dû à l'interaction fine est du même ordre de grandeur que la largeur de raie due à l'interaction dipolaire et de ce fait il n'est pas très apparent. Pour le tellure, le champ magnétique local qui caractérise l'élargissement spin–spin est de l'ordre de 0,6 Gauss et le déplacement de raies est de l'ordre de dix à vingt fois la largeur de raie. En régime permanent où l'on suppose qu'à chaque instant l'aimantation est en équilibre, le signal d'absorption du Te est très difficile à détecter à température ordinaire à cause d'un temps de relaxation T_1 long de l'ordre de 20 s. Nous utilisons alors la méthode dite du passage rapide adiabatique[11] qui donne un signal sur bruit bien meilleur. Les mesures sont faites avec un spectromètre à bobines croisées de RMN d'un type classique.

A une fréquence de 13,07 MHz, ce qui correspond à un champ directeur de 9700 G, nous obtenons le spectre de raie (Fig. 4). Les signaux n'ont pas la forme habituelle des passages rapides adiabatiques. Nous avons établi que ceci est essentiellement dû à une surmodulation. Mais

l'interêt de conserver ces conditions c'est qu'elles permettent d'optimiser le signal. Nous repérons la raie par le pic du signal et non par passage à la résonance. Ceci n'a pas d'importance dans le présent travail où l'on s'intéresse aux positions relatives des raies.

Les déplacements des raies sont mesurés en faisant tourner le monocristal de tellure autour de l'un de ses trois axes cristallins. Les axes cristallins sont facilement repérables. Le plan de clivage contient l'axe "c" et un axe $\overrightarrow{0X}$ de symétrie du cristal. L'axe "c" est l'intersection de deux plans de clivage à 60° ou 120° (Fig. 2). Enfin, nous repérons dans le plan perpendiculaire à l'axe de rotation la position du champ H_0 par un angle ϕ.

3. EVALUATION DES ELEMENTS DU TENSEUR

Soit $\vec{u}(u_1, u_2, u_3)$ dans un système d'axe quelconque (1, 2, 3) un vecteur unitaire le long du champ H_0, la valeur du déplacement σ de la raie dans cette direction est par définition du tenseur $\vec{\sigma}$:

$$\sigma = \sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3} u_i \sigma_{ij} u_j = \sigma_0 + \sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3} u_i \Delta\sigma_{ij} u_j$$

La partie isotrope σ_0 du tenseur peut être choisie telle que la partie anisotrope $\vec{\Delta}_\sigma$ soit à trace nulle. Le tenseur $\vec{\Delta}_\sigma$ en toute généralité possède une partie symétrique $\vec{S}$ et une partie antisymétrique $\vec{A}$. Dans l'approximation de diagonalisation où l'on ne s'intéresse qu'à la composante du champ électronique $\vec{\sigma}_0\vec{H}_0$ le long de H_0, la partie antisymétrique ne donne aucune contribution au déplacement d'une raie en RMN. Donc finalement la position de la raie en champ est donnée par :

$$H = (1 - \sigma_0)H_0 + H_0 \sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3} u_i S_{ij} u_j$$

La partie anisotrope de la position de la raie peut s'écrire aussi en fonction de l'angle ϕ sous la forme :

$$S = A\cos 2(\phi - \lambda) + B$$

Quand on fait tourner le monocristal autour d'un axe propre, le déphasage λ donne directement la direction des deux autres axes propres et les constantes A et B sont des relations simples des éléments du tenseur $\vec{S}$. Quand l'axe de rotation n'est pas unaxe propre, λ, A et B ont des expressions compliquées en fonction des éléments du tenseur $\vec{S}$ ainsi que des angles qui fixent ses axes propres par rapport aux axes cristallins.

Pour le tellure, à chaque site on associe un tenseur $\vec{S}$. Les axes propres de $\vec{S}$ se déduisent d'un ite à l'autre par une rotation de $2\pi/3$ autour de l'axe "c". Les éléments du tenseur le long des axes propres sont les mêmes pour les trois sites. Ainsi pour une direction donnée du champ magnétique, on peut avoir une, deux ou trois raies.

Dans la Fig. 5, nous avons comparé les positions des points expérimentaux aux courbes cos 2ϕ, au déphasage λ expérimental près. Les éléments du tenseur $\vec{S}$ ainsi que ses axes propres peuvent être déterminés, par exemple, en suivant uniquement la raie donnée par le site 1. Les autres courbes des deux autres sites nous donnent une confrontation des résultats.

Les éléments sont :

$$a = (-6{,}2 \pm 0{,}5)\,10^{-4} \quad b = (11{,}9 \pm 0{,}5)\,10^{-4}$$
$$c = (-5{,}7 \pm 0{,}5)\,10^{-4}$$

Et les axes propres sont l'un des trois axes $\overrightarrow{0X}$ suivant le site considéré et les deux autres axes sont dans le plan perpendiculaire à $\overrightarrow{0X}$ et font un angle $\theta = 42° \pm 3°$ avec l'axe "c".

4. DISCUSSION

Faute d'estimations théoriques, nous nous bornons ici à des considérations qualitatives.

Nous allons voir si la symétrie cristalline du tellure va nous permettre de prévoir les axes propres du tenseur $\vec{S}$. Pour un site donné, ces axes sont déterminés par la symétrie locale de l'environnement. Donc tout dépend du nombre de voisins que l'on prend en considération.

4.1 *Structure en chaîne*

Dans ce modèle un noyau de tellure est lié à ses deux premiers voisins sur une même chaîne, et les liaisons entre chaînes sont du type Van der Waals ou métalliques, donc délocalisées, et on peut les introduire comme des perturbations à la chaîne.[12] Considérons alors une maille élémentaire : (Fig. 3) $\overrightarrow{0X}$ est un axe de symétrie. Si l'on

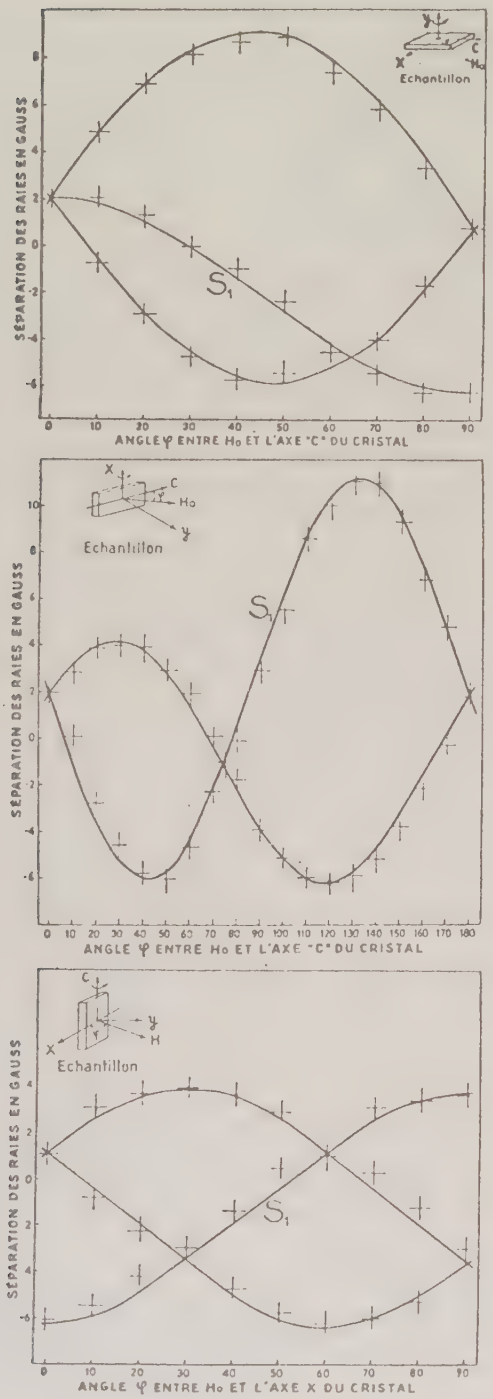


FIG. 5. Effet de la partie anisotrope du tenseur $\vec{\sigma}$ pour les 3 sites quand on fait tourner le monocristal autour des trois axes cristallins. L'origine est choisie telle que

prend $\overrightarrow{0X}$ comme l'un des axes propres de $\vec{S}$ les deux autres sont dans un plan perpendiculaire à $\overrightarrow{0X}$, donc tangent au cylindre. On prend comme second axe l'intersection de ce plan tangent avec le plan contenant les trois noyaux de Tellure (Fig. 6). Cette intersection fait avec l'axe "c" un angle $\theta = 28°$.

Cet angle ne correspond pas à la valeur que l'on a déterminée expérimentalement. Donc la description du tellure en structure en chaîne est incomplète.

4.2 *Structure hexagonale distordue*

Dans ce modèle, on considère un atome de tellure lié à ces six voisins premiers et seconds, donc ici, les liaisons de chaîne à chaîne sont bien localisées dans l'espace, et on ne peut même plus parler de structure en chaîne.[13] D'après la symétrie de cet environnement (Fig. 7), un des axes propres reste l'axe $\overrightarrow{0X}$ qui est toujours axe de symétrie, il l'est d'ailleurs pour tout le cristal. Les deux autres qui sont dans le plan perpendiculaire à $\overrightarrow{0X}$ font un angle θ avec l'axe "c". On peut avoir une idée de de θ en partant de l'étude de Von

FIG. 5—*contd.*

la partie anisotrope $\vec{S}$ soit à trace nulle. La forme générale des courbes est donnée par : $S = A \cos 2(\varphi - \lambda) + B$. Les courbes S_1 correspondent au site 1.

(a) Rotation autour de "y" :

Pour la courbe S_1 le déphasage λ est nul : X_1 est un axe propre du tenseur $\vec{S}$ lié au site 1. Quand le champ magnétique H_0 est long de X_1 ($\varphi = 90°$) on a directement d'après S l'élément "a" de $\vec{S}$: a. $H_0 = (-6{,}1 \pm 0{,}5)$ G.

(b) Rotation autour de X :

Pour cette orientation du cristal, les sites 2 et 3 sont équivalents et donnent une grande raie unique, le site 1 donne une petite raie. Le déphasage λ de S_1 est l'angle θ qui définit les deux autres axes propres : $\theta = (42° \pm 3°)$. On a aussi d'après S_1 :

pour $\varphi = \theta$ l'élément "c" de $\vec{S}$. c. $H_0 = (-5{,}7 \pm 0{,}5)$G et pour $\varphi = \theta + (\pi/2)$ l'élément "b". b. $H_0 = (11{,}5 \pm 0{,}5)$ G

(c) Rotation autour de "C"

S_1 a un déphasage nul : X_1 axe propre de $\vec{S}_1$. Il y a 4 valeurs de φ particulières : $\varphi = 0$ et $\varphi = 90°$ les sites 2 et 3 sont équivalents ; $\varphi = 30°$ le site 1 est équivalent au site 2 ou au site 3 ; $\varphi = 60°$ le site 1 est équivalent au site 3 ou au site 2. Pour ces 4 positions on a deux raies : un grande qui correspond aux 2 sites équivalents et une petite au site non équivalent. Les résultats ne permettent pas de déterminer le caractère gauche ou droit du monocristal.

HIPPEL[14] où il considère que la structure du tellure peut être obtenue à partir de la distortion d'une structure cubique simple. Ces considérations ne sont pas sans intérêt, car le Poβ qui vient dans la colonne VIb, juste après le tellure, a

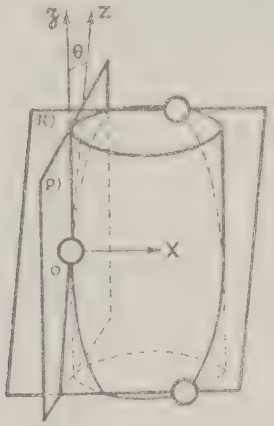


FIG. 6. Atome de tellure lié à ses deux premiers voisins
P est le plan tangent au cylindre.
M est le plan contenant les 3 atomes de Te.
0*Z* est l'intersection des plans *P* et *M*.

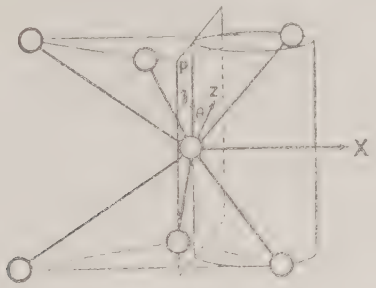


FIG. 7. Atome de tellure lié à deux premiers et quatre seconds voisins.

justement une structure cubique simple, structure assez rare dans la nature. Et l'on prend comme second axe un des axes de symétrie de la structure cubique dans le plan [1, 1, 0] qui a le moins bougé dans cette déformation ; ceci donne un θ de l'ordre de 34°. Ici aussi on voit que cette description n'est pas satisfaisante.

Dans la mesure où l'on ne sait rien sur la nature des liaisons chimiques dans un cristal de tellure, il est difficile d'aller plus loin dans cette discussion.

D'autre part, d'après les éléments du tenseur que l'on a obtenu on a $a \# c$ et $b \# -2a$: il semble donc y avoir au niveau d'un site une symétrie axiale autour d'un axe qui fait un angle de 48° avec l'axe "c". Cette symétrie ne correspond pas à la symétrie globale de tout le cristal.

Notons enfin que si l'on prend comme référence la raie donnée par une solution de $TeCl_2$ la valeur de la partie isotrope déterminée expérimentalement est $\sigma_0 = (6{,}2 \pm 0{,}5)\,10^{-4}$. Le fait que le "centre" de la raie d'une poudre de tellure se place à la même position que la raie de $TeCl_2$ en solution est une simple coïncidence : la forme de raie, d'ailleurs dissymétrique, obtenue en faisant la moyenne dans toutes les directions, possède un maximum qui correspond approximativement à la position de la raie de $TeCl_2$.

CONCLUSION

Le tellure, élément relativement lourd et de faible symétrie cristalline, donne un exemple de déplacement chimique propre observable à l'état solide. Let trois sites qui existent dans le monocristal donnent trois raies distinctes d'intensité égale. L'important déplacement relatif anisotrope de ces trois raies indique la forte anisotropie de l'entourage électronique d'un noyau de tellure. Nous avons pu préciser les axes de symétrie de cette distribution électronique.

Nos résultats, qui, pour l'instant, n'ont pas d'interprètation de chimie théorique quantitative, pourront servir de test sensible à tout modèle de configuration des fonctions d'onde électronique dans le tellure solide.

Remerciements—Je tiens à remercier ici Le Professeur I. SOLOMON qui a proposé et dirigé ce travail. Des discussions avec Mademoiselle C. RIGAUX de l'Ecole Normale Supérieure, qui m'a très aimablement fourni les échantillons de tellure, ainsi qu'avec Monsieur P. RIGNY ont été particulièrement stimulantes.

REFERENCES

1. KNIGHT W. D., *Solid st. Phys.* **2**, 114 (1956).
2. ABRAGAM A., *Principes du Magnétisme nucléaire*, presses universitaires de France, Chapitre 6 (1961).
3. LAUTERBUR P. C., *Phys. Rev. Lett.* **1**, 343 (1958).
4. ANDREW E. R. and TUNSTALL D. P., *Proc. phys. Soc.* 81, 986 (1963).

5. Rigny P., Rapport C. E. A., 2827 (1965).
6. Gutowsky H. S. and Woessner D. E., *Phys. Rev.* **104**, 843 (1956).
7. Dharmatti S. S. and Weaver H. E., *Phys. Rev.* 84, 843 (1951).
8. Weaver H. E., *Phys. Rev.* 89, 923 (1953).
9. Ramanuja Vijayaraghavan M., *C.r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris* 243, 25, 2928 (1961).
10. Rigaux C., Thèse de Doctorat ès Sciences.
11. Abragam A., *Principes du Magnétisme nucléaire*, presses universitaires de France, p. 34 et 65 (1961).
12. Deshpande V. T. and Pawar R., *Physica* 5, 671 (1965).
13. Hulin M., *J. Phys. Chem. Solids* 27, 441 (1966).
14. Von Hippel A., *J. chem. Phys.* 16, 372 (1948).

ANNEXE B

J. Phys. Chem. Solids, 1974, Vol. 35, pp. 1661–1675. Pergamon Press. Printed in Great Britain

DETERMINATION DE LA CONFIGURATION ELECTRONIQUE LOCALE DANS LE SELENIUM TRIGONAL ET LE TELLURE TRIGONAL A PARTIR DE L'ANISOTROPIE DU DEPLACEMENT CHIMIQUE DE LA R.M.N.

M. BENSOUSSAN

Centre National d'Etudes des Télécommunications, 196, rue de Paris, 92220-Bagneux, France

(*Received* 27 *February* 1974)

Résumé—Nous calculons le tenseur de déplacement chimique dans un modèle moléculaire en partant d'une hybridation sp^3 déformée. L'introduction de deux paramètres, l'un purement géométrique traduisant l'écart entre les axes des orbitales liantes et les directions des liaisons, et l'autre fixant les positions relatives des niveaux énergétiques moléculaires, nous permet de rendre compte, dans le sélénium trigonal et dans le tellure, des résultats expérimentaux de R.M.N. existant dans la littérature. Des valeurs de ces paramètres nous déduisons que la configuration électronique locale, pour le sélénium est constituée de deux orbitales liantes dans la chaîne, et de deux doublets libres équivalents donnant un recouvrement minimum avec les seconds voisins (qui sont dans des chaînes adjacentes). Pour le tellure on trouve deux orbitales liantes dans la chaîne et deux doublets libres non équivalents, dont l'un est une orbitale p pure, donnant un recouvrement maximum avec les seconds voisins (qui sont également dans des chaînes adjacentes). Les différences locales que font apparaître ces configurations sont discutées par rapport aux différences dans les propriétés de ces deux matériaux.

Abstract—The chemical shift tensor is calculated in a molecular model involving a modified sp^3 hybridization. The introduction of two parameters, the first one allowing the direction of the hybrid orbitals involved in the bonds to deviate from the bond axes, and the second one giving the relative molecular orbital energies, enables us to account for N.M.R. experimental data on selenium and tellurium. It follows from the values of these parameters that the local electronic configuration is made up for selenium of two bonding orbitals within the chain and two equivalent lone pairs oriented such as the overlap between second neighbours is minimum; and for tellurium of two bonding orbitals within the chain and two non equivalent lone pairs, one of which having a p symmetry, oriented in such a way that the overlap between second neighbours is maximum. The local differences due to these configurations are discussed with respect to differences in the properties of the two elements.

1. INTRODUCTION

Le sélénium trigonal et le tellure trigonal sont constitués de chaînes hélicoïdales dont les axes sont parallèlles (Fig. 1). Il existe deux variétés cristallines: gauche ou droite suivant le sens des hélices. Les axes OX_1, OX_2, OX_3 (Fig. 2) sont des axes de symétrie d'ordre deux. L'axe "C" est un axe de symétrie d'ordre trois. La maille primitive est formée de trois atomes (Fig. 3) qui se déduisent l'un de l'autre par une rotation de $2\pi/3$ autour de l'axe "C" et par une translation de $c/3$ le long de ce même axe.

Les expériences de résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) sur ces monocristaux[1–4] ont montré l'existence de trois raies bien distinctes ayant un déplacement anisotrope suivant l'orientation du champ magnétique appliqué par rapport aux axes cristallins. Ces trois raies sont liées aux trois sites de la maille primitive. Ceci a été mis en évidence pour la première fois sur le tellure par Bensoussan[1] et sur le sélénium par Koma et Tanaka[2].

En R.M.N.[5] tout se passe comme si le noyau était soumis à un champ magnétique effectif H_{eff} différent du champ appliqué H_0. Ce champ effectif peut être considéré comme la résultante de quatre contributions:

$$\mathbf{H}_{eff} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_D + \mathbf{H}_K + \mathbf{H}_e$$

H_0 est le champ magnétique extérieur.

H_D est un champ dû aux interactions dipolaires avec les spins nucléaires voisins. Il caractérise l'élargissement spins-spins et se mesure par la largeur de la raie[5].

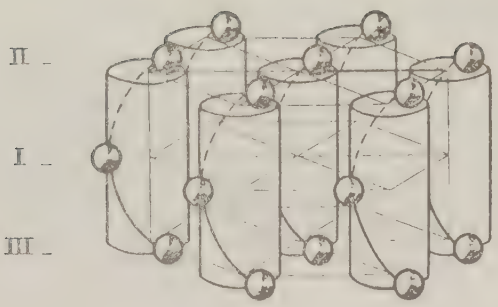


Fig. 1. Structure en chaînes du selenium trigonal et du tellure trigonal.

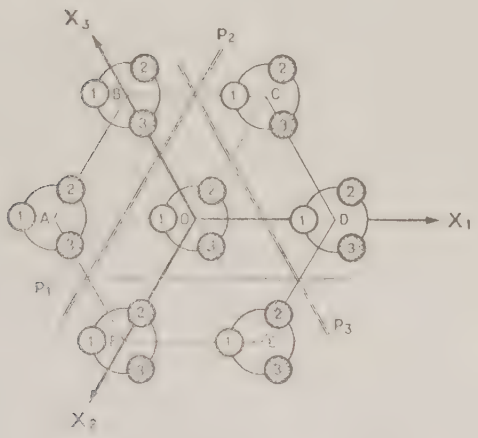


Fig. 2. Projection sur un plan perpendiculaire à l'axe "c" de la Fig. 1. Les indices 1, 2 et 3 correspondent aux plans I, II et III. L'atome O_1 a: 2 premiers voisins O_2 et O_3 sur la même chaine. Se: $d_1 = 2{,}373$ Å; Te: $d_1 = 2{,}835$ Å. 4 seconds voisins A_2, A_3, B_3 et F_2 sur des chaînes voisines. Se: $d_2 = 3{,}436$ Å; Te: $d_2 = 3{,}495$ Å.

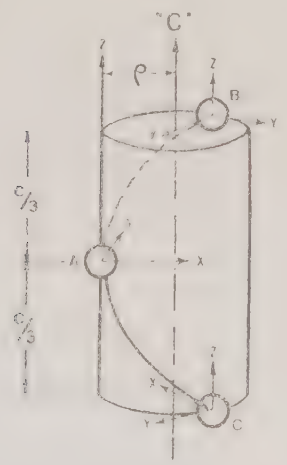


Fig. 3. Maille élémentaire. Se: $c = 4{,}954$ Å; $\rho = 0{,}99$ Å. Te: $c = 5{,}925$ Å; $\rho = 1{,}19$ Å.

H_K est un champ dû à l'interaction de contact de Fermi[6]. Il dépend du nombre de porteurs libres, électrons ou trous. C'est ce qu'on appelle le déplacement de Knight. Il est proportionnel à H_0. Il est nul pour un isolant.

H_e est un champ électronique dû à la polarisation par H_0 des orbitales de liaisons et des orbites internes des électrons qui entourent le noyau[7]. Il est également proportionnel à H_0. C'est ce qu'on appelle le déplacement chimique.

Pour le sélénium et le tellure il a été établi[1–4] que le déplacement anisotrope des raies est essentiellement un déplacement chimique: il ne dépend pas du dopage, il ne varie pas avec la température, il est proportionnel au champ appliqué. C'est un des rares exemples parmi les solides monocristallins où H_e est nettement supérieur à H_D. Le déplacement des raies est de l'ordre de dix à vingt fois la largeur de raie. Cette faible largeur de raie est due probablement à la faible abondance des isotopes ^{77}Se et ^{125}Te ($\simeq 7\%$) à spin 1/2, sur lesquels portent les expériences.

La relation entre H_e et H_0 est de nature tensorielle:

$$H_e = \sigma H_0$$

σ est le tenseur de déplacement chimique. C'est un tenseur symétrique du second ordre, qu'on peut décomposer en une partie scalaire et une partie anisotrope. Pour un matériau de faible symétrie cristalline, la partie anisotrope n'est pas nulle et permet d'obtenir des renseignements sur la symétrie de la distribution électronique autour d'un noyau.

Le calcul de σ pour des solides est assez complexe[8] et nécessite une connaissance détaillée de la structure de bandes ainsi que des fonctions d'onde. Mais le caractère moléculaire du sélénium et du tellure (structure en chaînes) et l'aspect purement local du déplacement chimique (le champ magnétique différencie les trois sites de la maille primitive) permettent de faire des hypothèses simplificatrices. Une description moléculaire du solide, en termes de liaisons chimiques est une très bonne approche. Elle consiste à prendre des fonctions d'onde moléculaires qui sont des combinaisons linéaires d'orbitale atomiques (L.C.A.O.–MO). L'arrangement géométrique des orbitales ainsi obtenues traduit directement les symétries locales du cristal, qui déterminent la forme du tenseur σ.

Un calcul par cette méthode (L.C.A.O.–MO) a été fait pour le tellure par Shimizu[9] qui a pris comme point de départ des orbitales p "pures". Cette hypothèse ne semble pas réaliste: elle ne rend pas compte de l'angle de liaison qui est de 103° et non de 90°. Cependant elle donne d'assez bons résultats, du moins qualitativement, pour des raisons qui apparaîtront au cours de la discussion. Le calcul a été repris plus en détail par Koma[3] avec le même type d'orbitales en tenant compte des deux dernières bandes de valence, de la première bande de conduction et en introduisant un paramètre, ajustable à partir de l'expérience, qui mesure le taux de mélange des bandes liante et antiliante. Les résultats pour le tellure sont meilleurs que ceux de Shimizu, mais l'extension de ce modèle au sélénium n'a pas été possible. Ceci peut s'expliquer par le fait que ces deux auteurs ont imposé dès le départ la configuration électronique locale en prenant des orbitales p "pures" comme orbitales de liaison et en fixant leur orientation par rapport aux axes cristallins de telle sorte que la structure cristalline se déduit d'une structure cubique simple. Ce modèle a été proposé bien avant par Von Hippel[10] et repris ensuite par Reitz[11]. Il semble être vérifié pour le tellure mais il est loin d'être justifié pour le sélénium[12, 13].

A l'inverse de la démarche précédente, nous nous proposons ici de ne pas imposer *a priori* les configurations électroniques locales mais au contraire de les déduire des résultats expérimentaux donnant le tenseur σ. Notre calcul théorique de σ est un calcul paramétrique dans un modèle d'hybridation sp^3 déformée. La déformation est obtenue par une répartition non équivalente des caractères s et p entre les quatre orbitales sp^3. Deux paramètres, l'un purement géométrique et l'autre lié aux niveaux énergétiques des orbitales sp^3, suffisent pour rendre compte des résultats expérimentaux dans le sélénium et dans le tellure. Les valeurs obtenues pour ces paramètres semblent compatibles avec les propriétés déjà établies pour ces matériaux.

Après un rappel des expressions théoriques du tenseur σ et une description du schéma des liaisons dans le sélénium trigonal et le tellure trigonal, nous comparons le calcul théorique de σ à l'expérience. Les résultats sont ensuite discutés.

1. TENSEUR DE DEPLACEMENT CHIMIQUE σ

Ramsey[7] a été le premier à proposer une explication théorique des déplacements chimiques. Pour établir l'expression générale du tenseur de déplacement chimique σ, il a développé un calcul classique de perturbation au second ordre en partant de l'Hamiltonien décrivant le système électronique en présence d'un champ magnétique statique. Il aboutit à un tenseur composé de deux termes:

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p.$$

Le premier terme est diamagnétique. Il provient de la précession de Larmor des électrons dans le champ H_0. Son calcul [14] fait intervenir uniquement l'état fondamental du système. Pour un même élément, il varie peu d'un solide à l'autre car il dépend principalement des électrons des couches profondes et généralement on considère que sa contribution est scalaire[15].

Le second terme est paramagnétique. Il provient du mouvement orbital des électrons. En l'absence de champ extérieur, le champ orbital est en moyenne nul. Une légère polarisation par l'application d'un champ externe produit un champ résultant non nul qui peut être important[16]. Il est généralement admis que l'anisotropie de σ provient essentiellement de ce terme. Dans tout le reste de ce travail on ne s'intéressera qu'à ce terme dont la composante σ_{ij} prend la forme[7]:

$$\sigma_{ij} = -\frac{e^2}{2m^2c^2} \sum_m \frac{1}{E_m - E_0} \left(\left\langle \Psi_0 \left| \sum_k \frac{L_{ik}}{r_k^3} \right| \Psi_m \right\rangle \right.$$

$$\left. \times \left\langle \Psi_m \left| \sum_k L_{jk} \right| \Psi_0 \right\rangle + C.C. \right) \qquad (1)$$

e et m sont la charge et la masse de l'électron libre. c est la vitesse de la lumière. La somme porte sur tous les électrons k, de moment orbital L_k, du système. $|\Psi_0\rangle$ et $|\Psi_m\rangle$ sont des déterminants de Slater décrivant l'état fondamental et les états excités du système. E_0 et E_m sont les énergies correspondant à $|\Psi_0\rangle$ et $|\Psi_m\rangle$.

Pour un solide on devrait prendre comme fonction d'onde à un électron dans le déterminant de Slater, des fonctions de Bloch; calculer les éléments de matrice entre chaque bande de valence et chaque bande de conduction et sommer ensuite sur toutes les bandes. Comme nous l'avons déjà fait remarquer, un tel calcul nécessite une connaissance détaillée de la structure de bandes ainsi que des fonctions d'onde. L'existence de deux bandes de conduction et de trois bandes de valence, chacune de ces bandes étant des triplets, semble être bien établie pour le sélénium et pour le tellure[17, 18].

En fait ces bandes sont assez plates, ce qui permet de simplifier le calcul en négligeant la dispersion de l'énergie dans l'espace du vecteur d'onde électronique; $(E_m - E_0)$ correspond alors à une bande interdite moyenne entre bande de conduction et bande de valence. Si de plus on ne s'intéresse qu'à la partie anisotrope de σ, les seules bandes à faire intervenir dans le calcul sont celles qui correspondent à une répartition de charges non sphérique (moment orbital non nul). Pour le tellure ce sont les deux premières bandes de valence et la première bande de conduction (la troisième bande de valence peut être négligée en raison de son caractère "s" très marqué, ainsi que la deuxième bande de conduction, malgré son caractère "d", à cause de sa position élevée en énergie[19]). Pour le sélénium ce sont les trois bandes de valence et la première bande de conduction (la deuxième bande de conduction peut être négligée à cause de son caractère "s"[18]). Il est difficile d'aller plus loin sans connaître l'expression analytique des fonctions d'onde au niveau de chaque site.

Cependant, comme nous l'avons vu dans l'introduction, l'aspect moléculaire du sélénium et du tellure (structures en chaînes) et le caractère local du déplacement chimique justifient une approche moléculaire, ce qui simplifie considérablement le problème. Dans ce cas, la fonction d'onde à un électron est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques, E_0 et E_m sont des niveaux énergétiques moléculaires. Le calcul exact par cette méthode (L.C.A.O.-MO) pour des molécules, a été développé en détail par Karplus et Das[20] et nous utilisons l'expression de σ établie par ces auteurs:

$$\sigma = -\frac{e^2}{2m^2c^2}\sum_{i,j}\frac{2}{E_j - E_i}\left\langle\Psi_i\left|\frac{\mathbf{L}}{r^3}\right|\Psi_j\right\rangle\langle\Psi_j|\mathbf{L}|\Psi_i\rangle. \qquad (2)$$

Les $|\Psi_i\rangle$ sont des combinaisons linéaires orthogonales d'orbitales atomiques. La somme sur i porte sur les orbitales occupées dans l'état fondamental et la somme sur j prote sur les orbitales non occupées. Les orbitales des couches internes, ayant une symétrie sphérique, donneront une contribution scalaire. Toute l'anisotropie de σ provient des orbitales de la couche externe ayant un moment orbital non nul (orbitales p, d, f...). Ces orbitales peuvent être des orbitales liantes, antiliantes et non liantes (doublet libre).

Notons que dans l'expression (2) il a été tenu compte de la dégénérescence de spin.

Pour calculer σ par cette méthode élémentaire, nous allons décrire un schéma des liaisons dans ces matériaux.

2. SCHEMA DES LIAISONS DANS LE SELENIUM TRIGONAL ET DANS LE TELLURE TRIGONAL

Dans la maille primitive du sélénium et du tellure (Fig. 3) l'atome central A a deux liaisons, à caractère nettement covalent, avec ses deux plus proches voisins B et C dans la même chaîne et on admet que la cohésion du cristal est assurée par des forces du type van der Waals entre chaînes. La configuration électronique s^2p^4 de ces éléments permet de rendre compte de l'ordre local à deux voisins par atome (coordinance 2) en prenant[21] une paire d'orbitales équivalentes comme orbitales liantes, pointant vers les deux premiers voisins et une paire d'orbitales équivalentes également comme orbitales non liantes ne participant à aucune liaison donc pleines (doublets électroniques libres). La valeur observée[22] de l'angle de liaison dans la chaîne est de l'ordre de 103°. Cet angle est compris entre l'angle d'une liaison p "pure" (90°) qui correspond à une structure cubique simple, et l'angle résultant d'une hybridation sp^3 (109° 28′) qui correspond à une structure tétraédrique parfaite. Il est probable que les répulsions entre doublets libres sont en partie responsables de cette différence d'angle. Les orbitales doivent être réparties de manière à réduire au minimum ces répulsions entre électrons.

Dans une structure tétraédrique parfaite les quatre orbitales équivalentes qui partent du centre d'un tétraèdre régulier aux quatre sommets ont le même taux de caractère s. Le moyen d'introduire une déformation du tétraèdre, consiste à modifier la répartition du taux de caractère s entre les quatre orbitales qui ne seront plus équivalentes. La symétrie au niveau de chaque site étant C_2 impose d'écrire ces orbitales de la façon suivante:

$$\sigma_1 = \gamma s + \frac{(1-2\gamma^2)^{1/2}}{\sqrt{2}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_z$$

$$\sigma_2 = \gamma s + \frac{(1-2\gamma^2)^{1/2}}{\sqrt{2}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_z$$

$$\lambda_3 = \frac{(1-2\gamma^2)^{1/2}}{\sqrt{2}}s - \gamma p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$$

$$\lambda_4 = \frac{(1-2\gamma^2)^{1/2}}{\sqrt{2}}s - \gamma p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y.$$

Le paramètre γ est relié à l'angle ϕ entre les orbitales σ_1 et σ_2 par la relation (23):

$$\gamma = \left|\frac{-\cos\phi}{1-\cos\phi}\right|^{1/2}$$

σ_1 et σ_2 sont les orbitales liantes, λ_3 et λ_4 les orbitales non liantes. Leurs directions sont dans deux planes (σ_1, σ_2) et (λ_3, λ_4) perpendiculaires.

L'axe correspondant à p_x est défini par l'intersection des plans (σ_1, σ_2) et (λ_3, λ_4). C'est un axe d'ordre deux que l'on prend le long de l'axe **OX** de la maille primitive (Fig. 2). Les axes correspondant à p_y et p_z sont respectivement dans les plans (λ_3, λ_4) et (σ_1, σ_2). Comme on le verra plus loin, le fait de choisir ainsi les orientations des p_x, p_y et p_z est très commode pour la suite des calculs mais n'enlève rien à la généralité du problème.

Dans un modèle ne tenant compte que des interactions entre premiers voisins et où les liaisons entre atomes dans les chaînes sont indépendantes les unes des autres, les paramètres géométriques de la maille primitive, déterminés à partir des résultats des expressions de diffraction X [22], fixent entièrement les directions des quatre orbitales σ_1, σ_2, λ_3 et λ_4, par rapport aux axes cristallins. Le plan (σ_1, σ_2) correspond au plan formé par les trois atomes de la maille primitive. γ est donné par l'angle de liaison. σ_1 et σ_2 pointent directement vers les deux premiers voisins. Le schéma de liaison ainsi obtenu a été utilisé pour calculer le tenseur du gradient du champ électrique autour d'un noyau afin d'interpréter les expériences d'effet Mössbauer dans le tellure [24]. Il a également permis de rendre compte des expériences de résonance paramagnétique électronique sur du sélénium [21]. Plus récemment encore, Tutihasi *et al.* [25] et Chen [26] l'ont pris comme point de départ pour leur calcul de structure de bandes et de densité d'états électroniques du sélénium. Cette description, bien que donnant des résultats qui semblent satisfaisants, ne fait pas apparaître de différences fondamentales au niveau local entre le sélénium et le tellure. Pour les deux éléments, l'angle de liaison est le même ($\simeq 103°$) et l'angle entre le plan contenant les trois atomes de la maille primitive et l'axe "C" est également le même ($\simeq 28°$). Cependant, dans ces matériaux, il apparaît pour de nombreuses propriétés (constantes élastiques [27], spectre de phonons [28], gradient du champ électrique local [29]) des différences qui sont justement attribuées à des différences locales.

En fait, dans une description moléculaire du solide, on n'a pas à imposer l'orientation des orbitales hybrides. D'une façon générale on part d'orbitales atomiques s et p qui ont leur symétrie propre, et on les combine, en tenant compte de la symétrie de la molécule, pour former des fonctions d'onde de valence. On peut revenir ensuite à une description du solide en termes de liaisons localisées dans l'espace, en formant des orbitales équivalentes à partir de ces fonctions d'onde de valence [30]. Les orbitales hybrides ainsi obtenues ne sont plus nécessairement le long de la direction joignant deux atomes voisins, car leur orientation résulte de la minimisation de l'énergie totale de la molécule. On doit cependant s'attendre à ce qu'elles pointent approximativement vers les atomes voisins qui participent aux liaisons. Ce problème est traité en détail par Slater [31] pour la molécule d'eau qui possède la même symétrie triangulaire que celle au niveau d'un site de la maille primitive du sélénium et du tellure.

Une manière de tenir compte de cette modification d'orientation des orbitales hybrides est d'introduire un certain nombre de paramètres pour décrire l'écart entre les directions des orbitales liantes et les axes de liaisons. Nous verrons plus loin que, dans notre cas, un seul paramètre, fixant la direction d'un des plans (σ_1, σ_2) ou (λ_3, λ_4) par rapport à l'axe "C" suffit.

Soient A et B deux atomes voisins dans la même chaîne, les orbitales $\sigma_1(A)$ et $\sigma_2(B)$ sont les orbitales donnant lieu à la liaison chimique en A et B. Dans la mesure où l'on néglige le recouvrement entre seconds voisins, les fonctions propres de l'Hamiltonien à un électron, décrivant l'électron engagé dans la liaison sont de la forme:

$$|\Psi_L(A, B)\rangle = \frac{|\sigma_1(A)\rangle + |\sigma_2(B)\rangle}{|2(1+S)|^{1/2}} \quad \text{Orbitale liante}$$

$$|\Psi_{AL}(A, B)\rangle = \frac{|\sigma_1(A)\rangle - |\sigma_2(B)\rangle}{|2(1-S)|^{1/2}} \quad \text{orbitale antiliante}$$

S est l'intégrale de recouvrement: $S = \langle\sigma_1(A)|\sigma_2(B)\rangle$.

Les orbitales λ_3 et λ_4 étant entièrement pleines, peuvent être responsables de la faible interaction entre chaînes; comme elles ne participent à aucune liaison, on peut, tout en respectant la symétrie C_2 au niveau d'un site, les combiner de manière à avoir deux nouvelles orbitales non équivalentes ρ et τ.

$$\rho = \frac{\lambda_3 + \lambda_4}{\sqrt{2}} = (1 - 2\gamma^2)^{1/2} s - \sqrt{2}\gamma p_x$$

$$\tau = \frac{\lambda_3 - \lambda_4}{\sqrt{2}} = p_y$$

τ – est une orbitale p "pure."

Dans la discussion il apparaîtra que l'introduction d'un second paramètre β lié aux niveaux énergétiques de ces doublets libres permet de

rendre compte de ces deux modes de description (doublets libres équivalents ou non) et de lever l'indétermination.

Les énergies correspondant à toutes ces orbitales peuvent être exprimées en fonction des énergies E_s et E_p des niveaux atomiques $4s$ et $4p$ pour le sélénium et $5s$ et $5p$ pour le tellure qu'on prend dans les tables de Herman et Skillman [32]:

$$E_L = E_{\Psi_L}(A, B) = E_{\Psi_L}(A, C) = \frac{E_\sigma + E_{\sigma_1\sigma_2}}{1+S}$$

$$E_{AL} = E_{\Psi_{AL}}(A, B) = E_{\Psi_{AL}}(A, C) = \frac{E_\sigma - E_{\sigma_1\sigma_2}}{1-S}$$

avec

$$E_\sigma = \gamma^2 E_s + (1-\gamma^2)E_p.$$

$E_{\sigma_1\sigma_2}$ est donné par la relation semi-empirique [33]:

$$E_{\sigma_1\sigma_2} = E_\sigma S(2-|S|).$$

D'autre part, pour les doublets libres on a:

$$E_\lambda = E_{\lambda_3} = E_{\lambda_4} = \frac{1-2\gamma^2}{2} E_s + \frac{1+2\gamma^2}{2} E_p$$

$$E_\rho = (1-2\gamma^2)E_s + 2\gamma^2 E_p$$

$$E_\tau = E_p.$$

Dans ce schéma de liaisons, le calcul des énergies définies ci-dessus, fait intervenir l'arrangement géométrique des orbitales par les deux paramètres γ et S. Si l'on fixe γ, le calcul de S peut se faire de façon élémentaire (Annexe II) à partir des tables de Mulliken *et al.* [34]. Il apparaît que S varie très peu quand on permet aux orbitales atomiques hybrides participant à une liaison, de s'écarter légèrement de l'axe de liaison. Ceci nous amène à prendre pour S une valeur approchée et à vérifier a posteriori que la configuration électronique déterminée à partir du tenseur de déplacement chimique est compatible avec cette valeur.

Tableau 1. Energies calculées à partir des niveaux atomiques E_s et E_p

Energie en eV	Se	Te
E_s	−20,341†	−17,132†
E_p	−9,543†	−8,608†
γ^2	0,1855	0,1874
E_λ	−12,939	−11,273
E_ρ	−16,335	−13,935
E_τ	−9,543	−8,608
E_σ	−11,546	−10,205
E_L	−13,474	−11,909
E_{AL}	−5,773	−5,102

†Valeurs données par Herman et Skillman [32]

Le Tableau 1 résume les valeurs de ces énergies. Pour simplifier nous avons pris 0,5 pour S, c'est à peu près la valeur donnée par plusieurs auteurs [25, 35].

Les Figs. 4 et 5 illustrent la disposition par rapport à la chaîne des doublets libres dans les deux cas (équivalents ou non) et donnent les énergies relatives des orbitales correspondantes.

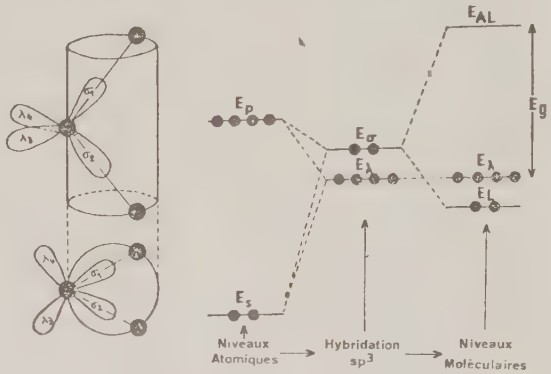


Fig. 4. Doublets libres équivalents et énergies relatives des orbitales atomiques et moléculaires correspondant.

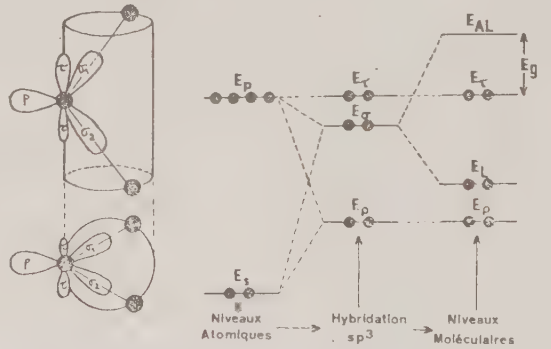


Fig. 5. Doublets libres non équivalents et énergies relatives des orbitales atomiques et moléculaires correspondant.

3. CALCUL DE σ POUR LE SELENIUM ET LE TELLURE

A chaque site de la maille primitive on associe un tenseur σ. Les trois tenseurs $\sigma(A)$, $\sigma(B)$ et $\sigma(C)$ sont identiques mais leurs axes propres sont orientés différemment. Rapportés à un même système d'axes, ils se déduisent les uns des autres par une rotation de $2\pi/3$ autour de l'axe "C". La

matrice correspondant à cette rotation peut s'écrire:

$$R_\Psi = \begin{vmatrix} \cos\Psi & -\sin\Psi & 0 \\ \sin\Psi & \cos\Psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Par suite on peut calculer:

$$\sigma(B) = R_{\Psi_B}\sigma(A)R_{\Psi_B}^{-1}$$

$$\sigma(C) = R_{\Psi_C}\sigma(A)R_{\Psi_C}^{-1}$$

avec $\Psi_B = 2\pi/3$ et $\Psi_C = 4\pi/3$ pour une chaîne droite,

$\Psi_B = 4\pi/3$ et $\Psi_C = 2\pi/3$ pour une chaîne gauche. Il suffit donc de déterminer un seul de ces tenseurs. On prendra $\sigma(A)$.

Notre calcul part de l'expression (2). Les orbitales occupées $|\Psi_i\rangle$ sont les orbitales liantes $|\Psi_L(A,B)\rangle$, $|\Psi_L(A,C)\rangle$, et les doublets libres λ_3, λ_4, ou ρ, τ suivant le modèle de description que l'on adopte. Nous verrons plus bas que le calcul du cas des doublets libres équivalents se déduit aisément du cas des doublets libres non équivalents. Pour les orbitales non occupées on se restreint aux orbitales antiliantes $|\Psi_{AL}(A,B)\rangle$ et $|\Psi_{AL}(A,C)\rangle$. Cette restriction est partiellement justifiée par la présence au dénominateur de l'expression (2) de la différence en énergie entre l'état de base et l'état excité et on peut considérer que la plus forte contribution vient du premier état excité.

Dans l'expression (2) on a le produit de deux éléments de matrice. Le premier est un effet à courte distance à cause du terme en $1/r^3$. Pour le calcul de ce terme on peut négliger la partie de la fonction d'onde qui n'est pas centrée sur l'atome que l'on considère, ce qui revient à négliger le recouvrement entre premiers voisins. Par contre, cette approximation n'est plus valable pour le second terme. On aura alors (36):

$$\left\langle \tau \left| \frac{L}{r^3} \right| \Psi_{AL} \right\rangle \langle \Psi_{AL} | L | \tau \rangle \simeq \frac{1}{2} \left\langle \tau \left| \frac{LL}{r^3} \right| \tau \right\rangle$$

$$\left\langle \rho \left| \frac{L}{r^3} \right| \Psi_{AL} \right\rangle \langle \Psi_{AL} | L | \rho \rangle \simeq \frac{1}{2} \left\langle \rho \left| \frac{LL}{r^3} \right| \rho \right\rangle$$

$$\left\langle \Psi_L \left| \frac{L}{r^3} \right| \Psi_{AL} \right\rangle \langle \Psi_{AL} | L | \Psi_L \rangle \simeq \frac{1}{4} \left\langle \Psi_L \left| \frac{LL}{r^3} \right| \Psi_L \right\rangle$$

Les orbitales s ayant un moment orbital nul, donnent une contribution nulle. Il reste la contribution des orbitales p. En prenant la même fonction radiale pour toutes les orbitales on est ramené au calcul d'éléments de matrice du type:

$$M_{ij} = \langle \Psi | L_i L_j | \Psi \rangle$$

$|\Psi\rangle$ est une orbitale p pure: $|\Psi\rangle = a_x p_x + a_y p_y + a_z p_z$.

Le Tableau 2 résume l'action de l'opérateur moment angulaire L_i et du produit L_iL_j sur les orbitales p_i. La forme générale du tenseur de déplacement chimique s'en déduit aisément.

$$\sigma = -\frac{\hbar^2 e^2}{m^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_p \frac{1}{E_{AL} - E_L} \begin{vmatrix} a_y^2 + a_z^2 & -a_x a_y & -a_x a_z \\ -a_y a_x & a_x^2 + a_z^2 & -a_y a_z \\ -a_z a_x & -a_z a_y & a_x^2 + a_y^2 \end{vmatrix}$$

$\langle 1/r^3 \rangle_p$ est la moyenne de $1/r^3$ sur la partie radiale des orbitales p.

L'application de ceci au sélénium et au tellure nous donne pour le site A:

$$\sigma(A) = \sigma_\rho + \sigma_\tau + \sigma_{\Psi_L}(A,B) + \sigma_{\Psi_L}(A,C)$$

$$\sigma_\rho = -\frac{\hbar^2 e^2}{m^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_p \frac{1}{2(E_{AL} - E_\rho)} \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2\gamma^2 & 0 \\ 0 & 0 & 2\gamma^2 \end{vmatrix}$$

$$\sigma_\tau = -\frac{\hbar^2 e^2}{m^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_p \frac{1}{2(E_{AL} - E_\tau)} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$\sigma_{\Psi_L} = \sigma_{\Psi_L}(A,B) + \sigma_{\Psi_L}(A,C)$$

$$= -\frac{\hbar^2 e^2}{m^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_p \frac{1}{4(E_{AL} - E_L)} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 - 2\gamma^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 - 2\gamma^2 \end{vmatrix}.$$

Pour passer aux axes cristallins **OX**, **OY**, **OZ** (Fig. 3), il suffit d'opérer la rotation d'axes définie par:

$$R_\theta = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & \mp\sin\theta \\ 0 & \pm\sin\theta & \cos\theta \end{vmatrix}$$

θ est l'angle entre l'axe "C" et le plan contenant les orbitales λ_3 et λ_4. Le double signe signifie une rotation à gauche ou une rotation à droite.

En posant $\omega = \cos\theta$ on obtient:

$$\sigma_\rho = -\frac{\hbar^2 e^2}{m^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_p \frac{1}{2(E_{AL} - E_\rho)} \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2\gamma^2 & 0 \\ 0 & 0 & 2\gamma^2 \end{vmatrix}$$

Tableau 2. Action des opérateurs L_i et L_iL_j sur les orbitales P_x, P_y et P_z

Orbitales opérateurs	P_x	P_y	P_z
L_x	0	$-\frac{\hbar}{i}P_z$	$\frac{\hbar}{i}P_y$
L_y	$\frac{\hbar}{i}P_z$	0	$\frac{\hbar}{i}P_x$
L_z	$-\frac{\hbar}{i}P_y$	$\frac{\hbar}{i}P_x$	0
L_xL_x	0	$\hbar^2P_y$	$\hbar^2P_z$
L_yL_x	0	$-\hbar^2P$	0
L_zL_x	0	0	$-\hbar^2P_x$
L_yL_y	$\hbar^2P_x$	0	$\hbar^2P_z$
L_xL_y	$-\hbar^2P_y$	0	0
L_zL_y	0	0	$-\hbar^2P_y$
L_zL_z	$\hbar^2P_x$	$\hbar^2P_y$	0
L_xL_z	$-\hbar^2P_z$	0	0
L_yL_z	0	$-\hbar^2P_z$	0

$$\sigma_\tau = -\frac{\hbar^2e^2}{m^2c^2}\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle_p \frac{1}{2(E_{AL}-E_\tau)}$$

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1-\omega^2 & \pm\omega(1-\omega^2)^{1/2} \\ 0 & \pm\omega(1-\omega^2)^{1/2} & \omega^2 \end{vmatrix}$$

$$\sigma_{\Psi_L} = \sigma_{\Psi_L}(A,B) + \sigma_{\Psi_L}(A,C)$$

$$= -\frac{\hbar^2e^2}{m^2c^2}\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle_p \frac{1}{4(E_{AL}-E_L)}$$

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1-2\gamma^2+\omega^2 & \mp\omega(1-\omega^2)^{1/2} \\ 0 & \mp\omega(1-\omega^2)^{1/2} & 2-2\gamma^2-\omega^2 \end{vmatrix}.$$

Dans le cas de deux doublets libres équivalents on peut vérifier facilement en prenant $E_\rho = E_\tau = E_\lambda$ que:

$$\sigma_\lambda = \sigma_{\lambda_3} + \sigma_{\lambda_4} = \sigma_\rho + \sigma_\tau.$$

Le double signe a la même signification que précedemment et permet de distinguer entre les deux variétés cristallines gauche et droite.

On vérifie aisément que la forme de ces tenseurs par rapport aux axes cristallins est indépendante du choix de l'orientation des orbitales p_x, p_y et p_z. Elle résulte simplement de la symétrie locale C_2 au niveau d'un site: l'axe **OX**, d'ordre deux (Fig. 3), est nécessairement un axe propre de σ, les deux autres axes propres sont dans le plan perpendiculaire à **OX** mais leur direction par rapport à l'axe "*C*" reste indeterminée. Toutefois notre schéma de liaison associe ces axes propres aux plans (σ_1, σ_2) et (λ_3, λ_4) (l'hybridation sp^3 déformée a une symétrie C_{2v}). La détermination expérimentale de θ indique dans ce modèle l'arrangement géométrique des orbitales σ_1, σ_2, λ_3, λ_4.

4. DISCUSSION

Repérons la direction du champ magnétique extérieur par un vecteur unitaire de coordonnées (u_x, u_y, u_z) rapportées aux axes **OX**, **OY** et **OZ** (Fig. 3). La valeur relative H_e/H_0 du déplacement chimique dans cette direction est donnée par:

$$D_u = \sum_{ij} u_i\sigma_{ij}u_j.$$

D'après nos considérations précédentes sur les tenseurs $\sigma(A)$, $\sigma(B)$ et $\sigma(C)$ on a pour une direction quelconque un déplacement D différent pour les trois sites (Annexe I), l'existence de trois raies d'égale intensité le confirme.

Si on repère le champ H_0 par rapport à un axe cristallin par un angle α, D prend la forme:

$$D = A\cos 2\alpha + B\sin 2\alpha + C.$$

C'est bien sous cette forme et sans aucune approximation qu'apparaissent les résultats expérimentaux existant dans la littérature[1–4] et qui sont regroupés dans les Figs. 6 et 7.

Si l'axe repère est un axe propre de σ, D se simplifie:

$$D = A\cos 2\alpha + C.$$

C'est ce que montre la rotation de H_0 dans le plan *XOY* (Figs. 6 et 7). **OX** est un axe propre de $\sigma(A)$ et les axes propres correspondants pour $\sigma(B)$ et $\sigma(C)$ se déduisent par une rotation de $\pm 2\pi/3$ autour de **OX**. La rotation dans le plan *ZOX* confirme que **OX** est une axe propre de $\sigma(A)$ aussi bien pour le sélénium que pour le tellure.

Pour H_0 le long de **OZ**, les trois sites sont équivalents, on a une seule grande raie. Pour H_0 le long de **OX** ou le long de **OY**, les sites *B* et *C* sont équivalents mais différents du site *A*, on a deux raies dont l'une est le double de l'autre. Et pour enfin H_0 dans le plan *ZOY*, les sites *B* et *C* sont équivalents mais différents du site *A*, on a deux raies, une grande et une petite, quelque soit l'angle α. Comme il n'est pas possible de déterminer par ces expériences le caractère gauche ou droit si on ne connait pas l'orientation absolue des axes

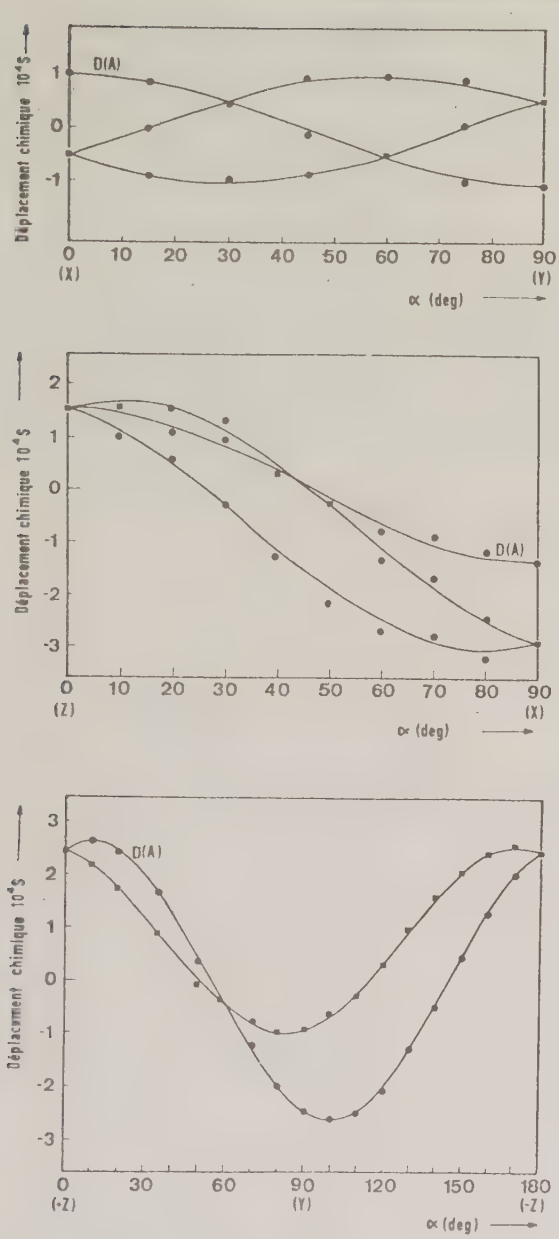


Fig. 6. Déplacement anisotrope de la raie de R.M.N. pour le selenium trigonal Réf. [3].

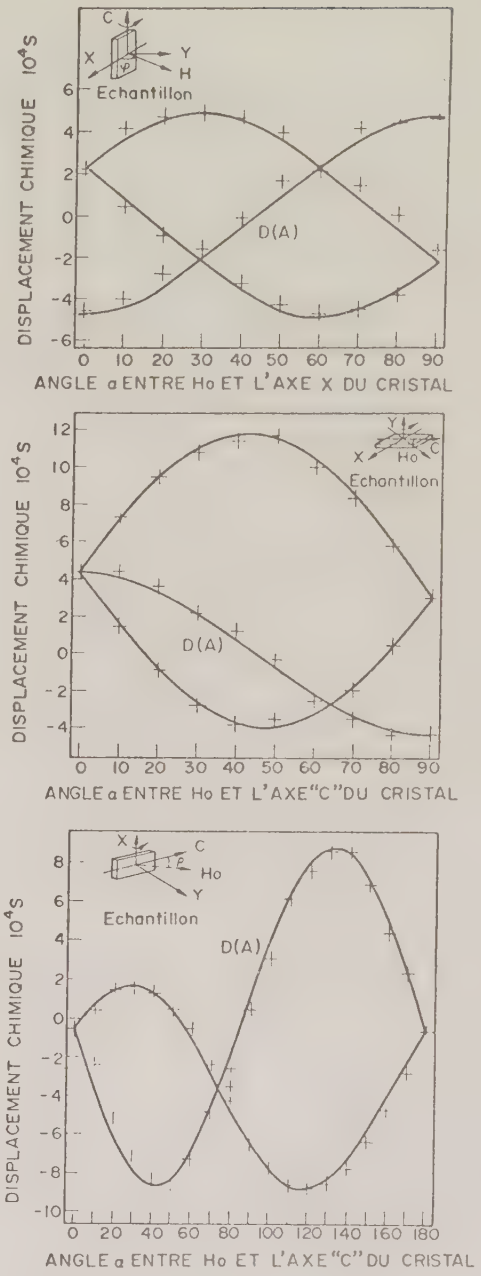


Fig. 7. Déplacement anisotrope de la raie de R.M.N. pour le tellure trigonal Réf. [1].

cristallins par rapport au champ magnétique et inversement (Annexe I), on sait repérer le site *A* mais on ne peut pas distinguer les sites *B* et *C*.

Pour simplifier la discussion on ne s'intéresse qu'au site *A*. Les courbes obtenues pour les deux autres sites confirment simplement notre modèle mais ne donnent pas d'informations supplémentaires. D'autre part toute l'information intéressante est contenue dans la partie dépendant de α et on ne discute que cette partie. Ceci nous affranchit du même coup du problème délicat du choix de la référence pour repérer les raies (en principe il faut connaître la position de la raie du sélénium et du tellure ioniques).

Les résultats expérimentaux pour le site *A* sont les suivants:

Sélénium

$$D_{xoy} = 1{,}01 \times 10^{-4} \cos 2\alpha$$
$$D_{zox} = 1{,}43 \times 10^{-4} \cos 2\alpha$$
$$D_{zoy} = -2{,}62 \times 10^{-4} \cos 2(\alpha \pm 79°)$$

Tellure

$$D_{xoy} = -4{,}86 \times 10^{-4} \cos 2\alpha$$
$$D_{zox} = 4{,}29 \times 10^{-4} \cos 2\alpha$$
$$D_{zoy} = -8{,}86 \times 10^{-4} \cos 2(\alpha \pm 43°).$$

Dans l'Annexe I nous donnons les expressions théoriques complètes du déplacement chimique établies à partir des calculs précédents de $\sigma(A)$. La partie dépendant de α s'écrit en adoptant les mêmes notations que celles définies dans l'Annexe I:

$$D_{xoy} = \frac{1}{4} C \left(\frac{1}{E_1} - \frac{1}{2E_3}\right)(-2\gamma^2\beta + \omega^2) \cos 2\alpha$$

$$D_{zox} = \frac{1}{4} C \left(\frac{1}{E_1} - \frac{1}{2E_3}\right)(2\gamma^2\beta - 1 + \omega^2) \cos 2\alpha$$

$$D_{zoy} = \frac{1}{4} C \left(\frac{1}{E_1} - \frac{1}{2E_3}\right) \cos 2(\alpha \mp \theta).$$

Il apparaît un nouveau paramètre β qui a pour expression:

$$\beta = \frac{1}{E_2} - \frac{1}{2E_3} \Big/ \frac{1}{E_1} - \frac{1}{2E_3}$$

L'interprétation de ce paramètre est simple. Nous avons vu précédemment que la symétrie au niveau d'un site nous permet d'avoir soit deux doublets libres équivalents λ_3 et λ_4, soit deux doublets libres non équivalents ρ et τ, τ étant une orbitale p "pure" (Figs. 4 et 5). Dans le cas des doublets libres équivalents, les énergies correspondantes E_{λ_3} et E_{λ_4} sont égales, par suite E_1 est égal à E_2 et β vaut un. Dans le cas des doublets libres non équivalents, ρ et τ, E_τ est supérieur à E_ρ, par suite E_1 est inférieur à E_2 et β est inférieur à un. Ainsi, suivant la valeur de β, on peut rendre compte avec les mêmes expressions des deux modèles et lever l'indétermination.

Le paramètre ω, purement géométrique ($\omega = \cos\theta$), peut être déterminé de façon indépendante, soit directement à partir de l'expérience par le déphasage θ de la courbe D_{zoy}, soit indirectement par le calcul sur les amplitudes des courbes D_{xoy} et D_{zox}. Par conséquent, il constitue entre autre un test rapide de cohérence des résultats expérimentaux.

En comparant les expressions théoriques aux valeurs expérimentales, on trouve pour le sélénium $\omega = 0{,}195$ d'où l'on déduit pour θ une valeur de 78°45′ qui correspond bien à l'angle de 79° déterminé directement d'après D_{zoy}; pour le tellure $\omega = 0{,}729$, ce qui donne un angle de 43°10′ en bon accord avec l'angle de 43° obtenu directement d'après D_{zoy}. Ces valeurs d'angles amènent une première remarque: le plan contenant les orbitales σ_1 et σ_2 ne correspond pas au plan contenant les trois atomes de la maille primitive aussi bien pour le sélénium que pour le tellure puisque ce plan fait un angle de 28° avec l'axe "C" dans les deux cas. Le fait que les axes propres de σ ne soient pas orientés de la même façon pour les deux cristaux met en évidence des différences locales et nous allons discuter séparément les deux cas en analysant également le paramètre β.

Sélénium

La valeur de β qui rend le mieux compte des résultats expérimentaux est $\beta = 1$. Dans ce cas on peut déduire une valeur expérimentale pour γ. On trouve $\gamma = 0{,}456$ ce qui donne un angle de liaison de 105°20′. L'accord est remarquable avec les angles de liaison déterminés par diffraction X: 105° par Bradley et 103°10′ par Unger et Cherin[22]. La dernière valeur est la plus récente et généralement celle qui est admise. Pour interpréter l'écart de 2° avec cette valeur on peut invoquer l'expansion thermique anisotrope du sélénium[37]. L'expérience de R.M.N. a été faite à la température de l'azote liquide[2] alors que Unger et Cherin ont déterminé leur angle à la température ambiante. Le coefficient d'expansion thermique est négatif le long des chaînes et positif perpendiculairement aux chaînes[37]. On peut s'attendre raisonnablement à ce qu'à basse température l'angle de liaison ait tendance à augmenter.

Les orbitales liantes σ_1 et σ_2 pointent approximativement vers les deux premiers voisins dans la chaîne. Le plan qui les contient fait un angle de 11° avec l'axe "C". Dans l'Annexe II nous donnons leur position exacte par rapport aux axes cristallins et nous calculons également l'intégrale de recouvrement S définie plus haut. Il apparaît que S varie très peu par rapport au cas où σ_1 et σ_2 pointent directement vers les deux premiers voisins, ce qui justifie l'emploi des valeurs des énergies données dans le Tableau 1.

Du point de vue ordre de grandeur, c'est l'amplitude de D_{zox} qui est significative puisqu'elle ne fait pas intervenir les paramètres ω et β que l'on détermine par ailleurs. En prenant pour $\langle 1/r_3 \rangle_p$ 9,62 u.a.[38], on trouve pour l'amplitude de D_{zox} la

valeur de $-2{,}44 \times 10^{-4}$. On peut en déduire, pour se faire une idée de la cohérence du modèle, les valeurs du déplacement chimique (ω et β étant donnés):

$$D_{xoy} = 0{,}84 \times 10^{-4} \cos 2\alpha$$
$$D_{zox} = 1{,}42 \times 10^{-4} \cos 2\alpha$$
$$D_{zoy} = -2{,}44 \times 10^{-4} \cos 2(\alpha \pm 79°).$$

L'accord (10%) est très satisfaisant avec les valeurs expérimentales. Mais il est raisonnablement difficile d'en tirer des conclusions quant à la validité des valeurs des énergies que l'on a utilisées compte tenu des approximations que l'on a faites (essentiellement les intégrales de recouvrement utilisées et la formule semi-empirique donnant $E_{\sigma(\sigma\tau)}$).

Toutefois, ceci nous permet d'établir que la configuration électronique autour d'un noyau de sélénium, qui rend le mieux compte de l'anisotropie du déplacement chimique est constituée de deux orbitales liantes équivalentes, qui forment les liaisons covalentes dans la chaîne et deux doublets libres équivalents également ($\beta = 1$). L'angle entre les doublets libres est de l'ordre de 115° et ils sont dans un plan faisant un angle de 79° avec l'axe "C", donc presque perpendiculaire aux chaînes. Cette localisation des doublets libres donne un recouvrement minimum avec les seconds voisins. L'interaction avec ces seconds voisins est donc faible et un modèle de chaînes indépendantes presque linéaires est une très bonne approximation pour le sélénium trigonal.

Tellure

Le plan contenant les orbitales σ_1 et σ_2, et le plan formé par les doublets libres font respectivement un angle de 47° et 43° avec l'axe "C". L'orientation ainsi obtenue de ces orbitales indique que la structure cristalline du tellure trigonal est plutôt à rapprocher d'une structure cubique simple déformée [10]. Pour une structure cubique simple on a un angle de 48°46' entre l'axe |111|, qui serait l'axe de la chaîne et les axes |010| et |001| (Figs. 8 et 9). D'ailleurs la notion de chaîne se perd dans le tellure à partir des 8 troisièmes voisins dont deux sont la chaîne et les six autres sont sur des chaînes voisines, ce qui n'est pas le cas dans le sélénium [3].

La valeur de β qui rend le mieux compte des résultats expérimentaux est $\beta = 0$ ce qui signifie d'abord qu'on est en présence de doublets libres non équivalents ($\beta \neq 1$) et indique que la contribution de l'orbitale τ au déplacement chimique est dominante. Effectivement ρ, orbitale hybridée sp à

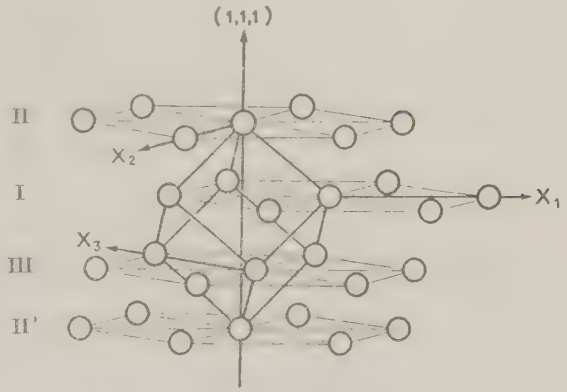


Fig. 8. Structure cubique simple.

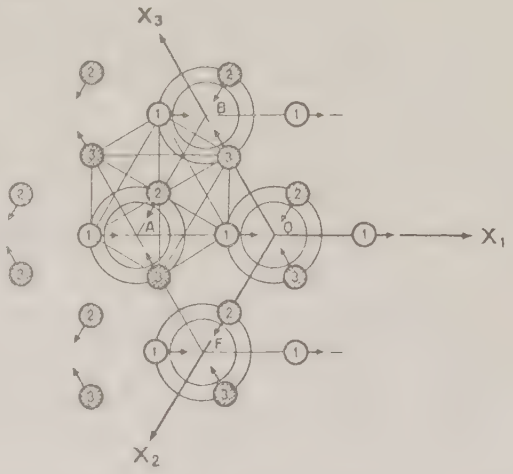


Fig. 9. Projection sur un plan perpendiculaire à l'axe [1, 1, 1] de la Fig. 8 et déformation pour obtenir une structure en chaînes.

caractère s maximum par rapport aux trois autres orbitales, se trouve à un niveau énergétique beaucoup plus bas que τ, orbitale p "pure". Par conséquent on peut la négliger dans le calcul. Ceci montre clairement pourquoi un modèle avec des orbitales p "pures" permet d'interpréter l'anisotropie du déplacement chimique du tellure [9, 3] mais ne donne pas de résultats satisfaisants pour le sélénium [3].

En utilisant les valeurs des énergies du Tableau 1 et en prenant pour $\langle 1/r^3 \rangle_\rho$ 15,0 u.a. [38], on trouve pour l'amplitude de D_{zoy} la valeur de $-11{,}46 \times 10^{-4}$, on en déduit (ω et β connus):

$$D_{xoy} = -6{,}10 \times 10^{-4} \cos 2\alpha$$
$$D_{zox} = -5{,}36 \times 10^{-4} \cos 2\alpha$$
$$D_{zoy} = -11{,}46 \times 10^{-4} \cos 2(\alpha \pm 43°).$$

Comparés aux résultats expérimentaux l'accord (25%) n'est pas aussi bon que pour le sélénium. Nous allons voir que pour le tellure, contrairement au sélénium le recouvrement avec les seconds voisins n'est pas négligeable et dans un calcul plus complet il faut en tenir compte.

En effet, la configuration électronique autour du noyau de tellure à laquelle nous avons abouti est la suivante: deux orbitales liantes pointant vers les deux premiers voisins et deux doublets libres non équivalents. Si on regarde la répartition des quatre seconds voisins (Fig. 2), deux sont dans une même chaîne et les deux autres sont dans des chaînes différentes; on s'aperçoit que si les doublets libres étaient équivalents, ils pointeraient au maximum les uns vers les autres. On sait par ailleurs que des doublets libres électroniques se repoussent assez fortement. Des calculs sur la molécule d'eau [31] ont montré que c'est un effet très important. On peut donc s'attendre à ce que dans cette configuration l'interaction entre doublets libres lève la dégénérescence et donne sur chaque site deux doublets libres non équivalents ($\beta \neq 1$) dont l'orientation est telle que cette répulsion soit réduite au minimum.

Malgré toutes les approximations qui ont été faites, le modèle apparaît comme satisfaisant. En faisant intervenir uniquement une hybridation sp^3 déformée et grâce aux résultats de l'anisotropie du déplacement chimique, on détermine des configurations électroniques autour de chaque atome assez différentes pour le sélénium trigonal (chaînes indépendantes presque linéaires) et pour le tellure trigonal (environnement presque cubique).

Ces configurations sont confirmées par l'étude de l'ordre local sur la phase liquide de ces matériaux [12]. Il semble que pour le sélénium liquide il existe des chaînes indépendantes, ce qui n'est pas le cas pour le tellure liquide. Egalement l'étude des constantes élastiques [27] et des modes optiques actifs en lumière infrarouge [28] fait apparaître que les interactions intra-chaînes sont du même ordre de grandeur et de même nature, alors que les interactions inter-chaînes varient du simple au double entre le sélénium et le tellure.

Du point de vue énergétique, il faut noter que ces configurations locales donnent une bande interdite plus étroite pour le tellure que pour le sélénium (Figs. 4 et 5) dans un rapport de l'ordre de 3, ce qui est en bon accord avec l'expérience (E_g(Te) $\simeq$ 0,5 eV, E_g(Se) $\simeq$ 2 eV). Bien entendu il s'agit d'une bande interdite moyenne car le calcul du déplacement chimique ne fait pas intervenir les extrema des bandes, mais plutôt les énergies correspondant aux maxima de densité d'états. Nos résultats sont donc à comparer aux expériences de photoémission [39–41] qui donnent directement la densité d'états. Avec des photons de haute énergie on détecte des transitions correspondant aux niveaux $3d$ et $4d$ des couches internes du sélénium et du tellure [42, 43]. Ces transitions ont un caractère nettement atomique (pics étroits) ce qui tend à prouver que ces niveaux ne participent pas aux liaisons. Pours les niveaux s et p des couches externes, bien que les auteurs ne soient pas tout à fait d'accord essentiellement pour le sélénium sur l'existence d'un niveau $4s$ nettement séparé des niveaux $4p$ [44], il n'en reste pas moins vrai que l'hybridation s–p est plus marquée pour le sélénium que pour le tellure [17]. Pour aller plus avant dans la comparaison quantitative avec les résultats de ces expériences, il faudrait sans doute reprendre le calcul dans un modèle moins simplifié tout en restant dans le cadre de l'approximation des liaisons fortes qui est très bien adaptée à la mise en évidence des symétries locales.

CONCLUSION

L'important déplacement chimique anisotrope des raies de R.M.N. du sélénium trigonal et du tellure trigonal nous a permis dans un modèle d'hybridation sp^3 déformée, d'avoir une meilleure compréhension des liaisons dans ces corps. Nos conclusions confirment l'évolution générale des propriétés des éléments, à configuration électronique s^2p^4, de la colonne VI du tableau de classification périodique des éléments (O, S, Se, Te, Po). Le caractère moléculaire des cristaux formés par ces éléments décroît quand on descend dans la colonne. Les premiers éléments s'accommodent d'un point de vue topologique d'une grande variété d'environnement avec des angles de liaison très souples compris entre 100° et 120° (anneaux S_6, S_8, chaînes S_∞). Le dernier élément, le polonium possède une phase cristalline cubique simple (hybridation p "pure") ce qui est assez rare dans la nature. D'ailleurs la tendance à donner des corps amorphes massifs diminue quand on descend dans la colonne, elle est pratiquement nulle pour le tellure.

Toutes ces considérations suggèrent que le rôle de l'hybridation sp^3 déformée semble loin d'être négligeable pour ces éléments et, par conséquent, pour les composés dans lesquels ils interviennent (chalcogégures) contrairement à ce qui a été proposé récemment par Kastner [45].

Notons enfin que les expériences d'effet Mössbauer bien que ne différenciant pas les trois

sites, révèlent une grande anisotropie du gradient du champ électrique local sur chaque site qui est différente pour le sélénium et pour le tellure[29, 46]; il serait intéressant de prendre comme point de départ le schéma de liaison proposé ici pour interpréter ces résultats.

Remerciements—Je tiens à remercier MM. I. Solomon, M. Hulin, M. Bernard, D. Chemla, J. Jerphagnon, C. Sebenne et P. Tronc, des discussions nombreuses et utiles qui m'ont été particulièrement stimulantes.

REFERENCES

1. Bensoussan M., *J. Phys. Chem. Solids.* **28**, 1533 (1967).
2. Koma A. et Tanaka S., *Solid State Commun.* **10**, 823 (1972).
3. Koma A., *Phys. Stat. Sol.* **56**(b), 655 (1973); *Phys. Status Solidi* **57**(b), 299 (1973).
4. Koma A., Takimoto E. et Tanaka S., *Phys. Status Solidi* **40**, 239 (1970).
5. Pour un exposé général des questions intéressant la résonance magnétique consulter Abragam A.: Principles of nuclear magnetism. Oxford University Press (1961).
6. Knight W. D., *Solid State Phys.* **2**, 120 (1956).
7. Ramsey N. F., *Phys. Rev.* **86**, 243 (1952).
8. Hubner K., *Phys. Status Solidi* **45**(b), 619 (1971).
9. Shimizu T., *Mem. Fac. Technol Kanazawa Univ. (Japan)* **5**, 189 (1969).
10. Von Hippel A., *J. Chem. Phys.* **16**, 372 (1948).
11. Reitz J. R., *Phys. Rev.* **105**, 1233 (1957).
12. Cabane B. et Friedel J., *J. Phys. (Paris)* **32**, 73 (1971).
13. Tourand G., Cabane B. et Breuil M., *J. Non-Cryst. Solids* **8–10**, 676 (1972).
14. Dickinson W. C., *Phys. Rev.* **80**, 563 (1950).
15. Jameson C. J. et Gutowsky H. S., *J. chem. Phys.* **40**, 1714 (1964).
16. Saika A. et Slichter C. P., *J. chem. Phys.* **22**, 26 (1954).
17. Shevchik N. J., Cardona M. et Tejeda J., *Phys. Rev.* **8B**, 2833 (1973).
18. Laude L. D., Thèse de doctorat des sciences Paris (1973).
19. Mooser E., Schluter J. C. et Schluter M., *Publication interne à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne* (1973).
20. Karplus M. et Das T. P., *J. chem. Phys.* **40**, 1714 (1964).
21. Chen I. et Das T. P., *J. chem. Phys.* **45**, 3526 (1966); *J. Chem. Phys.* **45**, 3536 (1966).
22. Unger P. et Cherin P., *The Physics of Selenium and Tellurium*, p. 223, Pergamon Press, Oxford (1969).
23. Slater J. C., *Quantum Theory of Molecules and Solids.* Vol. 1, p. 202. Mc-Graw-Hill, New York (1963).
24. Violet C. E., Booth R. et Wooten F., *Phys. Rev. Letts.* [illegible]
25. Tutihasi S. et Chen I., *Phys. Rev.* **158**, 623 (1967).
26. Chen I., *Phys. Rev.* **7B**, 3672 (1973).
27. Stuke J., *The Physics of Selenium and Tellurium*, p. 3. Pergamon Press, Oxford (1969).
28. Lucovsky G., *Phys. Status Solidi* **49**, 633 (1972).
29. Boolchand P., Henneberger T. et Oberschmidt J., *Phys. Rev. Lett.* **30**, 1292 (1973).
30. Ballhausen C. J. et Gray H. B., *Molecular Orbital Theory*, p. 62. Benjamin, New York (1965).
31. Slater J. C., Ref. [23] p. 221.
32. Herman F. et Skillman S., *Atomic Structure Calculations.* Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1963).
33. Cusachs L. C., *J. chem. Phys.* **43**, S, 157 (1965).
34. Mulliken R. S., Rieke C. A., Orloff D. et Orloff H., *J. Chem. Phys.* **17**, 1248 (1949).
35. Hulin M., Thèse de doctorat des sciences Paris (1963).
36. Watkins G. D. et Corbett J. W., *Phys. Rev.* **121**, 1001 (1961).
37. Deshapande V. T. et Pawar R., *Curr. Sci.* **33**, 741 (1964).
38. Barnes R. G. et Smith W. V., *Phys. Rev.* **93**, 95 (1954).
39. Laude L. D., Fitton B. et Amderegg M., *Phys. Rev. Lett.* **26**, 637 (1971).
40. Laude L. D., Fitton B., Kramer B. et Maschke K., *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1053 (1971).
41. Nielsen P., *Phys. Rev.* **6** (B), 3739 (1972).
42. Shevchik N. J., Tejeda J. et Cardona M., *Vème Conf. Intern. sur les Semiconducteurs amorphes et liquides*, Garmish (1973).
43. Pollak R. A., Thèse de Doctorat, University of California, Berkeley (1972).
44. Nielsen P., *Vème Conf. Intern. sur les semiconducteurs amorphes et liquides*, Garmish (1973).
45. Kastner M., *Phys. Rev. Lett.* **28**, 355 (1972).
46. Boolchand P., Robinson B. L. et Jha S., *Phys. Rev.* **2** B, 3463 (1970).

ANNEXE 1

Nous donnons ici les expressions générales du déplacement chimique relatif H_e/H_0 calculées à partir des tenseurs σ établis dans le texte.

Pour une direction donnée du champ magnétique $\mathbf{H}_0$ (U_1, U_2, U_3) le déplacement chimique relatif est de la forme

$$D_u = \sum_{i,j} U_i \sigma_{ij} U_j.$$

On prend comme axes repères le système orthogonal OX, OY et OZ de la maille élémentaire (Fig. 3) et A, B et C sont les trois sites

On pose:

$$C = -\frac{e^2\hbar^2}{m^2c^2}\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle_p$$

$$E_1 = E_{AL} - E_s$$

$$E_2 = E_{AL} - E_p$$

$$E_3 = E_{AL} - E_L$$

et

$$\beta = \frac{(1/E_2) - (1/2E_3)}{(1/E_1) - (1/2E_3)}$$

Dans le cas des doublets libres équivalents on a:

$$E_1 = E_2 = E_{AL} - E_\lambda.$$

Rotation de $\mathbf{H}_0$ dans le plan XOY

$$\mathbf{H}_0\,(u_x = \cos\alpha,\ u_y = \sin\alpha,\ u_z = 0)$$

$$D_{xoy}(A) = \frac{C}{2}\left|\frac{1}{E_1}+\frac{1}{2E_3}+\frac{1}{2}\left(\frac{1}{E_1}-\frac{1}{2E_3}\right)(2\gamma^2\beta-\omega^2)\right| + \frac{C}{4}\left(\frac{1}{E_1}-\frac{1}{2E_3}\right)(-2\gamma^2\beta+\omega^2)\cos 2\alpha$$

$D_{xoy}(B)$ et $D_{xoy}(C)$ ont la même expression que $D_{xoy}(A)$ sauf pour le cosinus:

pour $D_{xoy}(B)$ on a $\cos 2(\alpha \pm 30°)$
pour $D_{xoy}(C)$ on a $\cos 2(\alpha \mp 30°)$.

Le double signe indique qu'on peut avoir soit la variété gauche, soit la variété droite.

Si maintenant on change le sens des axes, α change en $\pi-\alpha$: $D_{xoy}(A)$, $D_{xoy}(B)$ et $D_{xoy}(C)$ ne sont pas modifiés.

Ceci montre que pour une rotation de H_0 dans le plan xoy on ne saura déterminer ni la variété cristalline ni le sens des axes.

Rotation de $\mathbf{H}_0$ dans le plan ZOX

$$\mathbf{H}_0(u_x=\sin\alpha,\ u_y=0,\ u_z=\cos\alpha)$$

$$D_{zox}(A) = \frac{C}{4}\left|\frac{1}{E_1}+\frac{3}{2E_3}+\left(\frac{1}{E_1}-\frac{1}{2E_3}\right)(2\gamma^2\beta+\omega)\right| + \frac{C}{4}\left(\frac{1}{E_1}-\frac{1}{2E_3}\right)(-1+2\gamma^2\beta+\omega^2)\cos 2\alpha$$

$$D_{zox}(B) = \frac{C}{16}\left|\left(\frac{1}{E_1}-\frac{1}{2E_3}\right)(14\gamma^2\beta+\omega^2)+4\left(\frac{1}{E_1}+\frac{3}{2E_3}\right)\right| + \frac{C}{16}\left(\frac{1}{E_1}-\frac{1}{2E_3}\right)(2\gamma^2\beta+7\omega^2-4)\cos 2\alpha \pm \frac{C\sqrt{3}}{8}\left(\frac{1}{E_1}-\frac{1}{2E_3}\right)\sin 2\theta\sin 2\alpha.$$

Pour $D_{zox}(C)$ on a la même expression que pour $D_{zox}(B)$ sauf pour le double signe indiquant la variété cristalline qui devient +.

Là également on ne saura déterminer ni la variété cristalline ni le sens des axes.

Rotation de $\mathbf{H}_0$ dans le plan ZOY

$$\mathbf{H}_0(u_x=0,\ u_y=\sin\alpha,\ u_z=\cos\alpha)$$

$$D_{zoy}(A) = \frac{C}{4}\left|\frac{1}{E_1}+\frac{3}{2E_3}+2\gamma^2\left(\frac{1}{E_2}-\frac{1}{2E_3}\right)\right| + \frac{C}{4}\left(\frac{1}{E_1}-\frac{1}{2E_3}\right)\cos 2(\alpha\mp\theta)$$

$$D_{zoy}(B) \quad \frac{C}{16}\left|\left(\frac{1}{E_1}-\frac{1}{2E_3}\right)(10\gamma^2\beta+3\omega^2)+4\left(\frac{1}{E_1}+\frac{3}{2E_3}\right)\right| + \frac{C}{16}\left|\left(\frac{1}{E_1}-\frac{1}{2E_3}\right)(6\gamma^2\beta+5\omega^2-4)\right|\cos 2\alpha \pm \frac{C}{8}\left(\frac{1}{E_1}-\frac{1}{2E_3}\right)\sin 2\theta\sin 2\alpha$$

$D_{zoy}(C)$ $D_{zoy}(B)$.

On peut vérifier aisément que si l'on connait le sens des axes par rapport à $\mathbf{H}_0$ on peut déterminer la variété cristalline et inversement. Notons que ces propriétés peuvent se démontrer de façon plus générale. Le tenseur σ que l'on a calculé pour une des variétés cristalline est de la forme

$$\sigma = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & d \\ 0 & d & c \end{vmatrix}.$$

Ce tenseur est invariant dans une rotation de 180° autour de l'axe OX, et dans une inversion. Donc à lui seul, il ne reflète ni le sens du pas sur une chaîne, ni le sens des axes. Le caractère gauche ou droit a été introduit par le modèle d'orbitales qu'on a pris et en présence d'un champ magnétique on ne peut déterminer le sens des hélices sur une chaîne que connaissant le sens des axes et inversement.

ANNEXE II

Notre schéma de liaison permet aux orbitales liantes $\sigma_1(A)$ et $\sigma_2(B)$ sur deux atomes voisins A et B de s'écarter de l'axe de liaison joignant les deux atomes. On doit cependant s'attendre à ce qu'elles pointent approximativement l'une vers l'autre. Nous allons voir ce que devient, dans ce cas, l'intégrale de recouvrement S:

$$S = \langle\sigma_1(A)|\sigma_2(B)\rangle$$

avec

$$|\sigma_1(A)\rangle = \gamma s + (1-\gamma^2)^{1/2} p_a$$
$$|\sigma_2(B)\rangle = \gamma s + (1-\gamma^2)^{1/2} p_b$$

p_a et p_b sont des combinaisons linéaires des orbitales atomiques p_x, p_y et p_z dont les coefficients dépendent de l'arrangement géométrique de $\sigma_1(A)$ et $\sigma_2(B)$ par rapport aux axes cristallins. Pour déterminer S nous utilisons les formules établies par Mulliken *et al.*[34] avec des orbitales atomiques de Slater.

En adoptant les mêmes notations que ces auteurs on obtient: 1er cas: orbitales liantes le long de l'axe de liaison (liaison σ).

$$S = \gamma^2 S(s,s) + 2\gamma(1-\gamma^2)^{1/2} S(s,p_\sigma) + (1-\gamma^2) S(p_\sigma,p_\sigma)$$

2ème cas: orbitales liantes en dehors de l'axe de liaison.

$$S = \gamma^2 S(s,s) + 2\gamma(1-\gamma^2)^{1/2}\cos\alpha\, S(s,p_\sigma) + (1-\gamma^2)\cos^2\alpha\, S(p_\sigma,p_\sigma) + (1-\gamma^2)\sin^2\alpha\cos\beta\, S(p_\pi,p_\pi).$$

α est l'angle entre les orbitales liantes et l'axe de liaison; cet angle est le même pour $\sigma_1(A)$ et $\sigma_2(B)$ à cause de la symétrie de la maille primitive.

β est l'angle entre les projections de $\sigma_1(A)$ et $\sigma_2(B)$ sur le plan perpendiculaire à l'axe de liaison.

On voit sur la dernière expression que quelque soit β, si l'angle α reste petit, S ne varie pas beaucoup par rapport au premier cas.

Connaissant l'angle θ défini dans le texte, on peut déterminer α et β. On trouve:

Se $\alpha \simeq 13°$ $\beta \simeq 65°$ Te $\alpha \simeq 15°$ $\beta \simeq 61°$

Les tables numériques de Mulliken *et al.*[34] permettent de faire le calcul exact de S pour le tellure:

1er cas: $S \simeq 0{,}525$

2ème cas: $S \simeq 0{,}490$.

La variation de S est de l'ordre de 2 à 3%; elle peut être négligée pour le calcul des énergies E_L et E_{AL}. Ceci nous permet de séparer dans la discussion le calcul des niveaux énergétiques moléculaires de l'arrangement géométrique des orbitales.

ANNEXE C

CALCUL DES COUPLAGES ENTRE PREMIERS VOISINS DANS UNE MÊME CHAÎNE

Si l'on ne tient compte que des interactions entre premiers voisins dans une même chaîne, les seuls éléments de matrice à considérer sont les suivants (Fig. 1) :

$$S_{on} = \langle S_i | H | S_{i+n} \rangle \qquad (n = \pm 1)$$

$$Z_{on} = \langle Z_i | H | Z_{i+n} \rangle \qquad (n = \pm 1)$$

$$L_{on} = \langle L_i | H | L_{i+n} \rangle \qquad (n = \pm 1; \pm 2)$$

$$A_{on} = \langle A_i | H | A_{i+n} \rangle \qquad (n = \pm 1; \pm 2)$$

$$SL_{on} = \langle S_i | H | L_{i+n} \rangle \qquad (n = 0; +1; -2)$$

$$SA_{on} = \langle S_i | H | A_{i+n} \rangle \qquad (n = 0; \pm 1; -2)$$

$$ZL_{on} = \langle Z_i | H | L_{i+n} \rangle \qquad (n = 0; \pm 1; -2)$$

$$ZA_{on} = \langle Z_i | H | A_{i+n} \rangle \qquad (n = 0; \pm 1; -2)$$

$$LA_{on} = \langle L_i | H | A_{i+n} \rangle \qquad (n = \pm 1; \pm 2)$$

H est l'hamiltonien du système.

Le calcul de ces couplages peut se faire en fonction des intégrales à deux centres usuelles qui sont définies de la manière suivante :

$$V_{uv} = \langle p_u^{\rightarrow} | h | p_v^{\rightarrow} \rangle = \sigma \; \vec{u}_{\shortparallel} \; \vec{v}_{\shortparallel} - \pi \; \vec{u}_{\perp} \; \vec{v}_{\perp}$$

$$V_{sv} = \langle s | h | p_u^{\rightarrow} \rangle = - \beta_{s\sigma} \; \vec{u}_{\shortparallel}$$

$$V_{ss} = \langle s | h | s \rangle = - \beta_{ss}$$

$\vec{u}$ et $\vec{v}$ sont les vecteurs unitaires des directions des orbitales atomiques "p" sur deux atomes premiers voisins ; les directions parallèle ($\shortparallel$)

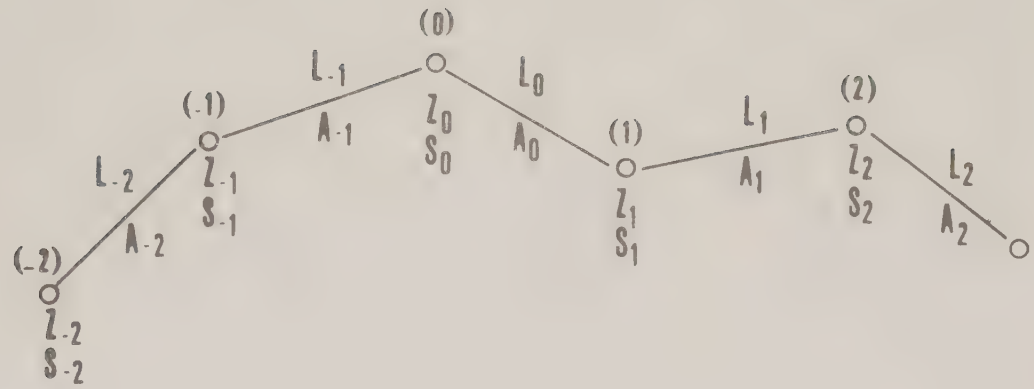


FIGURE 1 : Représentation de l'environnement local aux premiers voisins dans une même chaîne. Sur chaque atome (i) on a deux orbitales liantes Li, Li-1 deux orbitales antiliantes Ai, Ai-1 et deux orbitales doublets libres Zi et Si.

et perpendiculaire ($\perp$) sont relative à la ligne joignant ces deux atomes. Les paramètres σ , π , $\beta_{s\sigma}$ et β_{ss} sont pris ici positifs.

Pour conduire le calcul des éléments de matrice qui nous intéressent on définit des systèmes d'axes associés à chaque atome, et se déduisant d'un site à un autre par les opérations de symétrie du cristal (Fig. 2). D'après les indications données dans la figure 2 on peut montrer que :

$$\langle X_i|h|X_{i+1}\rangle = \langle X_i|h|X_{i-1}\rangle = -(\sigma \cos^2\theta + \pi \sin^2\theta \cos\phi)$$

$$\langle Y_i|h|Y_{i+1}\rangle = \langle Y_i|h|Y_{i-1}\rangle = \sigma \sin^2\theta + \pi \cos^2\theta \cos\phi$$

$$\langle X_i|h|Y_{i+1}\rangle = -\langle X_i|h|Y_{i-1}\rangle = (\sigma - \pi \cos\phi)\frac{\sin 2\theta}{2}$$

$$\langle Y_i|h|X_{i+1}\rangle = -\langle Y_i|h|X_{i-1}\rangle = -(\sigma - \pi \cos\phi)\frac{\sin 2\theta}{2}$$

$$\langle S_i|h|X_{i+1}\rangle = \langle S_i|h|X_{i-1}\rangle = \beta_{s\sigma} \cos\theta$$

$$\langle S_i|h|Y_{i+1}\rangle = \langle S_i|h|Y_{i-1}\rangle = -\beta_{s\sigma} \sin\theta$$

$$\langle Z_i|h|X_{i+1}\rangle = \langle Z_i|h|X_{i-1}\rangle = \pm \pi \frac{\sin\phi}{2\cos\theta}$$

$$\langle Z_i|h|Y_{i+1}\rangle = \langle Z_i|h|Y_{i-1}\rangle = \pm \pi \frac{\sin\phi}{2\sin\theta}$$

Dans les deux premières expressions le signe supérieur est relatif à la variété droite et le signe inférieur à la variété gauche.

Les orbitales liantes et antiliantes sont, dans le système d'axes de la figure 2, de la forme :

$$\left|\begin{matrix} L_i \\ A_i \end{matrix}\right\rangle = \frac{1}{2}\left[(|X_i\rangle + |Y_i\rangle) \pm (|X_{i+1}\rangle - |Y_{i+1}\rangle)\right]$$

On peut alors établir d'après les expressions précédentes les relations suivantes :

$$S_{01} = S_{0-1}$$

$$Z_{01} = Z_{0-1}$$

$$L_{01} = L_{0-1} = A_{01} = A_{0-1}$$

$$L_{02} = L_{0-2} = -A_{02} = -A_{0-2} = LA_{02} = -LA_{0-2}$$

$$LA_{01} = LA_{0-1} = 0$$

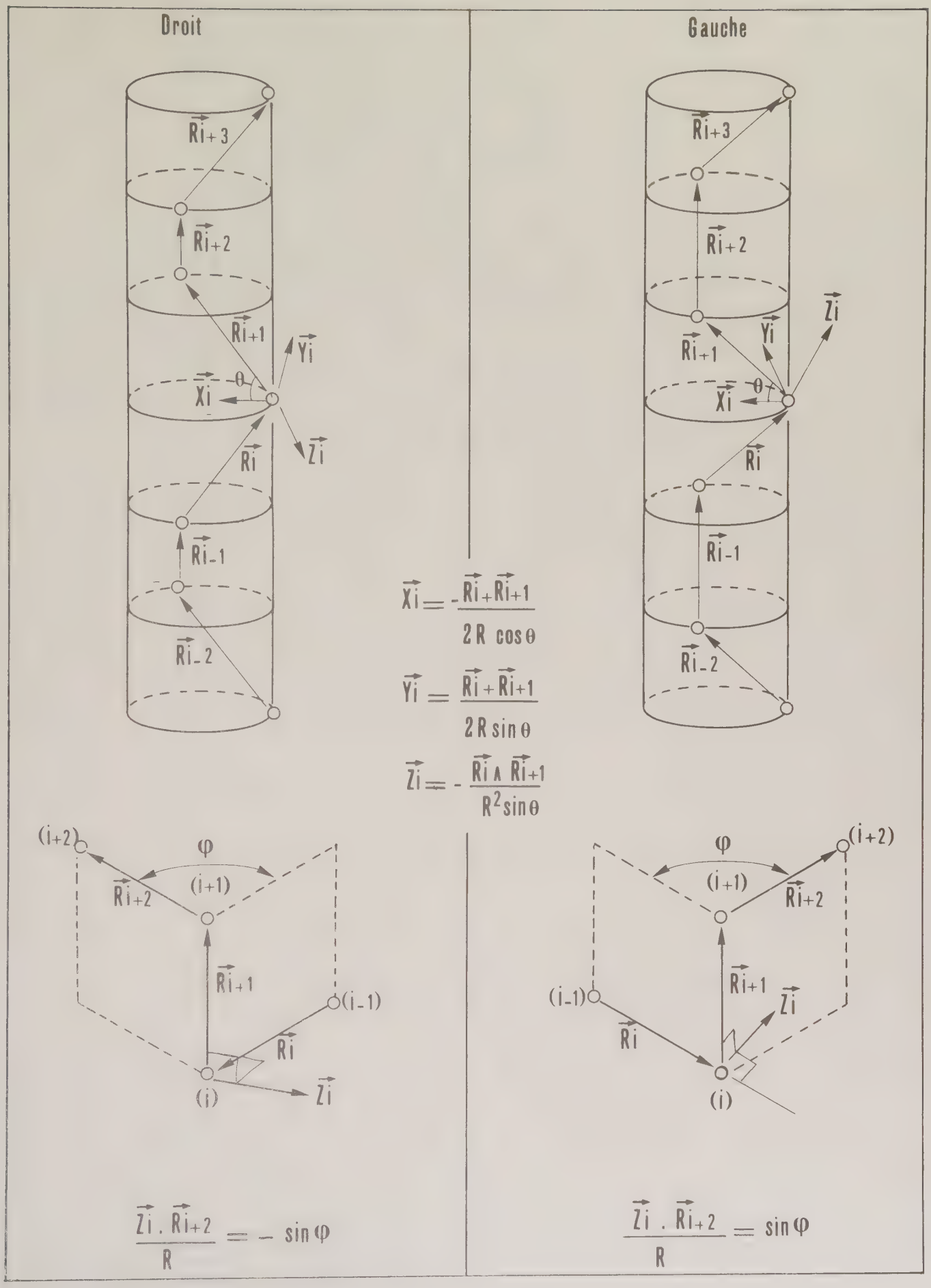


FIGURE 2 : Structure en chaîne et définition des axes locaux dans le sélénium trigonal et dans le tellure trigonal.

$$SL_{00} = SL_{0-1} = -SA_{00} = SA_{0-1}$$
$$SL_{01} = SL_{0-2} = SA_{01} = -SA_{0-1}$$
$$ZL_{00} = -ZL_{0-1} = -ZA_{00} = -ZA_{0-1}$$
$$ZL_{01} = -ZL_{0-2} = ZA_{01} = ZA_{0-2}$$

Il suffit donc,pour déterminer tous les couplages entre premiers voisins dans une même chaîne, de connaître huit intégrales en fonction de quatre paramètres (σ, π, β_{ss}, β_{s}). Les expressions analytique de ces intégrales sont données dans le tableau 1. Dans ce tableau nous donnons également leur valeur numérique pour 2θ et ϕ de l'ordre respectivement de 104° et 100° aussi bien dans le sélénium que dans le tellure.

L'intégrale de transfert β dans notre modèle moléculaire peut également se calculer en fonction des paramètres σ et π . On trouve :

$$\beta = \sigma \cos^2 (\theta - \frac{\pi}{4}) - \pi \cos\phi \cos^2 (\theta + \frac{\pi}{4}) \sim \sigma$$

	Expressions analytiques	Application numérique
S_{01}	$-\beta_{ss}$	$-\beta_{ss}$
SL_{00}	$\beta_{s\sigma}\,\dfrac{\cos(\theta-\frac{\pi}{4})}{\sqrt{2}}$	$\dfrac{1}{\sqrt{2}}\,\beta_{s\sigma}$
SL_{01}	$\beta_{s\sigma}\,\dfrac{\cos(\theta+\frac{\pi}{4})}{\sqrt{2}}$	$-\dfrac{0,12}{\sqrt{2}}\,\beta_{s\sigma}$
Z_{01}	$-\pi\cos\phi$	$0,18\,\pi$
ZL_{00}	$\mp\dfrac{\pi}{\sqrt{2}}\sin\phi\,\dfrac{\cos(\theta+\frac{\pi}{4})}{\sin 2\theta}$	$\pm\dfrac{0,12}{\sqrt{2}}\,\pi$
ZL_{01}	$\pm\dfrac{\pi}{\sqrt{2}}\sin\phi\,\dfrac{\cos(\theta-\frac{\pi}{4})}{\sin 2\theta}$	$\pm\dfrac{1}{\sqrt{2}}\,\pi$
L_{01}	$-\dfrac{1}{2}(\sigma-\pi\cos\phi)\cos 2\theta$	$0,12\,(\sigma+0,18\,\pi)$
L_{02}	$-\dfrac{1}{2}\left[-\sigma\cos^2(\theta+\frac{\pi}{4})+\pi\cos\phi\cos^2(\theta-\frac{\pi}{4})\right]$	$0,09\,\pi$

TABLEAU 1

COUPLAGES ENTRE PREMIERS VOISINS DANS UNE MEME CHAINE

ANNEXE D

CALCUL DES POPULATIONS ELECTRONIQUES A CARACTÈRE "P" DANS LES DIFFÉRENTES BANDES SUR UN SITE DONNÉ

La détermination des populations électroniques à caractère "p" dans les différentes bandes sur un site i donné nécessite le calcul des éléments de matrice suivants :

$$G^i_{XX} = \langle X_i|G|X_i\rangle = g^i_{XX} + \sum_{\alpha,\beta} g^i_{X\alpha}\, U_{\alpha\beta}\, g^i_{\beta X}$$

$$G^i_{YY} = \langle Y_i|G|Y_i\rangle = g^i_{YY} + \sum_{\alpha,\beta} g^i_{Y\alpha}\, U_{\alpha\beta}\, g^i_{\beta Y}$$

$$G^i_{ZZ} = \langle Z_i|G|Z_i\rangle = g^i_{ZZ} + \sum_{\alpha,\beta} g^i_{Z\alpha}\, U_{\alpha\beta}\, g^i_{\beta Z}$$

$$G^i_{YZ} = \sum_{\alpha,\beta} g^i_{Y\alpha}\, U_{\alpha\beta}\, g^i_{\beta Z}$$

Par symétrie on a :

$$G^i_{XY} = G^i_{XZ} = 0$$

Pour conduire le calcul de ces éléments de matrice nous allons laisser de côté tous les termes d'élargissement pur qui ne modifient pas les populations dans une même bande.

CALCUL DE G^i_{XX} ET G^i_{YY}

Ces deux éléments de matrice ne font intervenir que des couplages entre orbitales liantes et antiliantes associées à des liaisons issues d'un même site. A partir de la figure 1 de l'annexe C, on peut montrer que :

$$G_{XX} = \frac{1}{2}(g_L+g_A) + \frac{1}{2} g_L^2 (U_{L_0L_0} + U_{L_0L_{-1}}) + \frac{1}{2} g_A^2 (U_{A_0A_0} - U_{A_0A_1})$$
$$+ \frac{1}{2} g_L g_A (U_{L_{-1}A_0} - U_{L_0A_{-1}})$$

$$G_{YY} = \frac{1}{2}(g_L + g_A) + \frac{1}{2} g_L^2 (U_{L_0L_0} - U_{L_0L_{-1}}) + \frac{1}{2} g_A^2 (U_{A_0A_0} + U_{A_0A_{-1}}) + \frac{1}{2} g_L g_A (U_{L_0A_{-1}} - U_{L_{-1}A_0})$$

Si l'on ne tient compte que des interactions entre premiers voisins les $U_{\alpha\beta}$ sont tous nuls au premier ordre. Il existe cependant une interaction entre seconds voisins dans une même chaîne qui peut donner une contribution importante du fait qu'elle intervient au premier ordre dans les développements précédents. Cette interaction décrit le couplage entre orbitales $|\sigma>$ pointant vers un même atome A à partir des deux atomes B et C, seconds voisins dans la même chaîne. Nous l'avons noté :

$$\gamma = -\frac{1}{2} <\sigma_1(C)|h|\sigma_2(B)> \qquad (\text{avec } \gamma > 0)$$

Il est clair que dans ce cas on a :

$$U_{L_{-1}A_0} = -U_{L_0A_1} = \gamma$$

Au deuxième ordre les $U_{\alpha\beta}$ font intervenir tous les couplages entre premiers voisins décrits dans l'annexe C. Tous calculs faits on trouve :

$$G_{XX} = \frac{1}{2}(g_L + g_A) + g_L g_A \gamma + g_L g_A (g_L + g_A)(L_{02}^2 + L_{01}L_{02}) + \frac{1}{2}(g_L^2 + g_A^2)(ZL_{00}^2 + 2\,ZL_{01}^2 + 2\,ZL_{00}\,ZL_{01}) + \frac{1}{2}(g_L^2 + g_A^2) g_s (3\,SL_{00}^2 + 2\,SL_{01}^2 + 2\,SL_{00}\,SL_{01}) + g_L g_A g_z (ZL_{00}^2 + 2\,ZL_{00}\,ZL_{01}) - g_L g_A g_s (SL_{00}^2 - 2\,SL_{00}\,SL_{01})$$

$$G_{YY} = \frac{1}{2}(g_L + g_A) - g_L g_A \gamma + g_L g_A (g_L + g_A)(L_{02}^2 - L_{01}L_{02}) + \frac{1}{2}(g_L^2 + g_A^2) g_z (3\,ZL_{00}^2 + 2\,ZL_{01}^2 - 2\,ZL_{00}\,ZL_{01}) + \frac{1}{2}(g_L^2 + g_A^2) g_s (SL_{00}^2 + 2\,SL_{01}^2 - 2\,SL_{00}\,SL_{01}) - g_L g_A g_z (ZL_{00}^2 + 2\,ZL_{00}\,ZL_{01}) + g_L g_A g_s (SL_{00}^2 - 2\,SL_{00}\,SL_{01})$$

CALCUL DE G_{ZZ}^i

Cet élément de matrice ne fait intervenir que l'orbitale $|Z>$ sur le site considéré. Il vient immédiatement :

$$G_{ZZ} = g_Z + g_Z^2 U_{Z_0 Z_0}$$

Au premier ordre $U_{Z_0 Z_0}$ est nul. Au deuxième ordre on obtient :

$$G_{ZZ} = g_Z + 2 g_Z^2 (g_L + g_A) (ZL_{00}^2 + ZL_{01}^2)$$

CALCUL DE G_{YZ}^i

Cet élément de matrice fait intervenir le couplage entre l'orbitale $|Z>$ sur un site donné et les orbitales liantes et antiliantes associées à des liaisons issues du même site. On a :

$$G_{YZ} = \frac{1}{2} g_L g_Z (U_{L_0 Z_0} - U_{L_{-1} Z_0}) + \frac{1}{2} g_A g_Z (U_{A_0 Z_0} + U_{A_{-1} Z_0})$$

On peut montrer que les $U_{\alpha\beta}$ donnent ici une contribution au premier ordre du même ordre de grandeur que celle au deuxième ordre, tout en ne tenant compte que des interactions entre premiers voisins. Il vient alors :

$$G_{YZ} = g_Z (g_L - g_A) ZL_{00} + g_Z (g_L^2 + g_A^2)(L_{01} ZL_{01} - L_{01} ZL_{00} - L_{02} ZL_{01}$$

$$+ g_Z^2 (g_L + g_A) Z_{01} (ZL_{01} - ZL_{00}) - 2 g_Z g_L g_A L_{02} ZL_{01}$$

A partir de ces expressions on peut calculer les populations électroniques à caractère "p" dans les différentes bandes par la relation :

$$N_{ij}^{\nu} = \text{Résidu de } G_{ij}(E_\nu) \quad \text{pour } E=E_\nu$$

Nous obtenons pour :

- N_{XX} :

$$N_{XX}^A = \frac{1}{2} - \frac{ZL_{01}^2}{\beta^2} - \frac{1}{2\beta(\Delta+\beta)} (SL_{00}^2 - 2SL_{00}SL_{01}) - \frac{1}{2(\beta+\Delta)^2} (3SL_{00}^2 + 2SL_{01}^2 + 2SL_{00}SL_{01}) + \frac{1}{2}$$

$$N_{XX}^L = \frac{1}{2} - \frac{ZL_{01}^2}{\beta^2} + \frac{1}{2\beta(\Delta-\beta)} (SL_{00}^2 - 2SL_{00}SL_{01}) - \frac{1}{2(\Delta-\beta)^2} (3SL_{00}^2 + 2SL_{01}^2 + 2SL_{00}SL_{01}) - \frac{1}{2}$$

$$N_{XX}^Z = \frac{2ZL_{01}^2}{\beta^2}$$

$$N^S_{XX} = \frac{1}{2}\left\{\frac{1}{(\Delta-\beta)^2} + \frac{1}{(\Delta+\beta)^2}\right\}(3SL^2_{00}+2SL^2_{01}+2SL_{00}SL_{01}) - \frac{1}{(\Delta-\beta)(\Delta+\beta)}(SL^2_{00}-2SL_{00}SL_{01})$$

- $\underline{N_{YY}}$:

$$N^A_{YY} = \frac{1}{2} - \frac{1}{\beta^2}(2ZL^2_{00}+ZL^2_{01}) + \frac{1}{2\beta(\Delta+\beta)}(SL^2_{00}-2SL_{00}SL_{01})$$

$$- \frac{1}{2(\Delta+\beta)^2}(SL^2_{00}+2SL^2_{01}-2SL_{00}SL_{01}) - \frac{\gamma}{2\beta}$$

$$N^L_{YY} = \frac{1}{2} - \frac{1}{\beta^2}(2ZL^2_{00}+ZL^2_{01}) - \frac{1}{2\beta(\Delta-\beta)}(SL^2_{00}-2SL_{00}SL_{01})$$

$$- \frac{1}{2(\Delta-\beta)^2}(SL^2_{00}+2SL^2_{01}-2SL_{00}SL_{01}) + \frac{\gamma}{2\beta}$$

$$N^Z_{YY} = \frac{2}{\beta^2}(2\,ZL^2_{00} + ZL^2_{01})$$

$$N^S_{YY} = \frac{1}{2}\left\{\frac{1}{(\Delta-\beta)^2} + \frac{1}{(\Delta+\beta)^2}\right\}(SL^2_{00}+2SL^2_{01}-2SL_{00}SL_{01}) + \frac{1}{(\Delta-\beta)(\Delta+\beta)}(SL^2_{00}-2SL_{00}SL_{01})$$

- $\underline{N_{ZZ}}$:

$$N^A_{ZZ} = N^L_{ZZ} = \frac{2}{\beta^2}(ZL^2_{00} + ZL^2_{01})$$

$$N^Z_{ZZ} = 1 - \frac{4}{\beta^2}(ZL^2_{00} + ZL^2_{01})$$

$$N^S_{ZZ} = 0$$

- $\underline{N_{YZ}}$:

$$N^A_{YZ} = -\frac{ZL_{00}}{\beta} + \frac{1}{\beta^2}(Z_{01} - L_{01})(ZL_{01} - ZL_{00})$$

$$N^L_{YZ} = -\frac{ZL_{00}}{\beta} + \frac{1}{\beta^2}(Z_{01} - L_{01})(ZL_{01} - ZL_{00})$$

$$N^Z_{YZ} = \frac{2ZL_{00}}{\beta} - \frac{2}{\beta^2}(Z_{01} - L_{01})(ZL_{01} - ZL_{00})$$

$$N^S_{YZ} = 0$$

Tous calculs faits, à partir des valeurs numériques données en annexe C, on obtient les résultats rassemblés dans le tableau 1 en laissant de côté la bande s dont la contribution au déplacement chimique peut être supposée négligeable.

TABLEAU 1

POPULATIONS ELECTRONIQUES A CARACTERE "p" DANS LES DIFFERENTES BANDES

	$\|A>$	$\|Z>$	$\|L>$
N_{XX}	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{\sigma}\right)^2 - 0{,}31\,\frac{\beta^2_{s\sigma}}{\sigma\Delta} - 0{,}69\,\frac{\beta^2_{s\sigma}}{\Delta^2} + \frac{\gamma}{2\sigma}$	$\left(\frac{\pi}{\sigma}\right)^2$	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{\sigma}\right)^2 + 0{,}31\,\frac{\beta^2_{s\sigma}}{\sigma\Delta} - 0{,}69\,\frac{\beta^2_{s\sigma}}{\Delta^2} - \frac{\gamma}{2\sigma}$
N_{YY}	$\frac{1}{2} - 0{,}52\left(\frac{\pi}{\sigma}\right)^2 + 0{,}31\,\frac{\beta^2_{s\sigma}}{\sigma\Delta} - 0{,}32\,\frac{\beta^2_{s\sigma}}{\Delta^2} - \frac{\gamma}{2\sigma}$	$1{,}04\left(\frac{\pi}{\sigma}\right)^2$	$\frac{1}{2} - 0{,}52\left(\frac{\pi}{\sigma}\right)^2 - 0{,}31\,\frac{\beta^2_{s\sigma}}{\sigma\Delta} - 0{,}32\,\frac{\beta^2_{s\sigma}}{\Delta^2} + \frac{\gamma}{2\sigma}$
N_{ZZ}	$1{,}02\left(\frac{\pi}{\sigma}\right)^2$	$1 - 2{,}02\left(\frac{\pi}{\sigma}\right)^2$	$1{,}02\left(\frac{\pi}{\sigma}\right)^2$
N_{YZ}	$\mp\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{\pi}{\sigma}\left(0{,}26 - 0{,}18\,\frac{\pi}{\sigma}\right)$	$+\frac{2}{\sqrt{2}}\frac{\pi}{\sigma}\left(0{,}26 - 0{,}18\,\frac{\pi}{\sigma}\right)$	$\mp\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{\pi}{\sigma}\left(0{,}26 - 0{,}18\,\frac{\pi}{\sigma}\right)$

Pour N_{YZ} le signe supérieur est relatif à la variété droite et le signe inférieur à la variété gauche.

R E F E R E N C E S

- PREMIERE PARTIE -

[1] P. TRONC , Thèse de doctorat d'Etat (1974)

Dans ce travail les résultats de l'étude préliminaire sur la préparation des composés chalcogénures IV-VI sont largement exposés.

[2] N.K. ABRIKOSOV, V.F. BANKINA, L.V. PORETSKAYA, L.E. SHELIMOVA E.V. SKUDNOVA "Semiconducting II-VI , IV-VI and V-VI compounds" (Plemum Press, New York , 1969)

On trouve dans cet ouvrage une bibliographie assez complète sur les composés chalcogénures IV-VI

[3] - Ref 1

- S.A. DEMBOVSKII , G.Z. VINOGRADOVA , A.S. PASHINKIN, Rus. J. of Inorg. Chem. 10 903 (1965)

- C.Z. VINOGRADOVA , S.A. DEMBOVSKII , N.B. SIVKOVA , Rus. J. of Inorg. Chem. 13 1051 (1968)

- L. ROSS , M. BOURGON Canad. J. of Chem. 47 2555 (1969)

- P. QUENEZ , p. KHODADAD C.R. Acad. Sc. Paris 268 (C) 2294 (1969)

- P. QUENEZ , P. KHODADAD , R. CESLIN Bull. Soc. Chim. France 1 117 (1972)

[4] S.V. NEMILOV Zh. Prikl. Khim. 37 1020 (1964)

[5] Z.U. BORISOVA , A.V. PAZIN "Solid State Chemistry" édité par Z.U. BORISOVA (Consultants Bureau, New York 1966) p. 63

[6] L.A. BAIDAKOV dans Ref. 5 p. 194

[7] Z.U. BORISOVA , E.V. SHOKOL NIKOV, I.I. KOZHIMA dans Ref 5 p 202

[8] J.A. SAVAGE , S. NEILSEN Phys. and Chem. of Glasses 5 82 (1964)

[9] H. WIEDEMEIER , E.R. IRENE , A.K. CHAUDHURI J. Cryst. Growth 13/14 393 (1972)

[10] LIU CH'UN-HUA , A.S. PASHINKIN , A.V. NOVOSELOVA Rus. J. of Inorg. Chem. 7 1117 (1962)

[11] S.A. DEMBOVSKII , A.M. LOITSKER Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater 3 2092 (1967)

[12] B.M. IVANOV-EMIN Zh. Obshch. Khim 10 1813 (1940)

[13] E. PARTHE "Cristallochimie des structures tétraèdriques" (Gordon and Breach Paris 1972) p. 300

[14] J. BURGEAT , G. LE ROUX , A. BRENAC J. Appl. Cryst. 8 325 (1975)

[15] A. BRENAC "Journée d'Information sur l'élaboration de composés semiconducteurs amorphes et cristallins" Caen 26 oct. 1972 Edité par le Groupe Français de Croissance Cristalline p. 1

[16] R. AZOULAY Thèse de 3ème cycle (1975)

[17] R. AZOULAY , H. THIBIERGE , A. BRENAC J. Non-Crystalline Solids 18 33 (1975)

[18] M. BENSOUSSAN , A. BRENAC , J. THOMAS , P. TRONC J. of Cryst. Growth 15 79 (1972)

[19] E.E. WAHLSTROM "Optical Crystallography" (John Wiley and Som New York 1966)

[20] Von G. DITTMAR, H. SCHÄFER Acta, Cryst. B 32 1188 (1976)
Von G. DITTMAR, H. SCHÄFER Acta. Cryst. B 31 2060 (1975)

[21] W.H. ZACHARIASEN J. Chem. Phys. 4 618 (1956)

[22] M. RUBENSTEIN G. ROLAND Acta. Cryst. B27 505 (1971)

[23] C.T. PREWITT , H.S. YOUNG Science 149 535 (1965)

[24] R.W.G. WYCKOFFF "Crystal structures" Vol 1 p 326 (John Wiley and Sons New York 1965)

[25] S. ASANABE J. Phys. Soc. Japon 16 1789 (1961)

[26] E. DELORME non encore publié

[27] LIU CH'ÜN-HUA , A.S. PASHINKIN , A.V. NOVOSELOVA
Russ. J. Inorg. Chem. 8 662 (1963)

[28] V.P. ZAKHAROV , V.S. GERASIMENKO , G.P. SHEREMET J.E.T.P.
Letter 17 351 (1973)

[29] L. STOURAC , A. VASKO , C. MUSIL , F. STRBA Czech. J. Phys. B 18
1067 (1968)

[30] V.V. SOBOLEV , V.I. DONETSKIKH Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. Neorg.
Mater. 8 688 (1972)

[31] N.P. GAVALESHKO , M.V. KURIK , A. I. SAVCHUK
Sov. Phys. Semicond. 1 920 (1968)

[32] V.S. BLAZHKIV , M.V. KIRIK , J.S. ZHMURKO
Opt. and Spect. 29 296 (1970)

[33] J.A WILSON , A.D. YOFFE Adv. Phys. 18 193 (1969)

[34] R.H. WILLIAMS , R.B. MURRAY , D.W. GOVAN , J.M. THOMAS , E.L. EVANS
J. Phys. C. Solid. State Phys. 6 3631 (1973)

[35] Y.G. POLTAVTSEV , V.M. POZDNAYAKOVA Inorg. Mat. 9 766 (1973)

[36] J. MALAURANT J. Non Cryst. Solids à paraître

[37] R.W. FAWCETT , C.N.J. WAGNER , G.S. CARGILL III
J. Non Cryst. Solids 8-10 369 (1972)

[38] O. UEMURA , Y. SAGARA , T. SALOTOW Phys. Stat. Sql. (a) 26
99 (1974)

[39] V.B. SAPRE , C.MANDE Indian J. Pure and Appl. Phys. 12 74 (1974)

[40] D.E. SAYERS , F.W. LYTLE Proceed. of 5th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semicond. (éditeur Taylor et Francis London 1974) p. 403

[41] P. TRONC , M. BENSOUSSAN , A. BRENAC , C. SEBENNE
Phys. Rev. B 8 5947 (1974)

[42] P. TRONC , M. BENSOUSSAN , A. BRENAC , G. ERRANDONEA , C. SEBENNE
Phys. Rev. (à paraître)

[43] A. KOMA , S. TANAKA Solid State Comm. 10 823 (1972)

[44] M. BENSOUSSAN J. Phys. Chem. Solids 35 1661 (1974)

[45] A. ABRAGRAM The Principles of Nuclear Magnetism (Oxford Clarendon Press 2ème édition 1962) p. 86

[46] Ref. [45] p. 150

[47] H.F. WALCHLI Phys. Rev. 90 331 (1953)

[48] S.G. BISHOP , P.C. TAYLOR Solid State Commun. 11 1323 (1972)

[49] C.J. JAMESON , H.S. GUTOWSKY J. Chem. Phys. 40 1724 (1964)
J. Chem. Phys. 40 2285 (1964)

[50] L. PAULING "The Nature of the Chemical Bond" (Cornell Univ. Press. Ithaca 19) p. 93

[51] R. GRIGOROVICI "Amorphous and Liquid Semiconductors" (Plenum Press New York 1974) p. 45

[52] Ref [24] p. 112

[53] R.W. VAUGHAN , D.D. ELLEMAN , W.K. RHIM , L.M. STACEY
J. Chem. Phys. 57 5383 (1972)

[54] R. ZALLEN , M. SLADE Phys. Rev. B 9 1627 (1974)

[55] J. SCHÖTTMILLER , M. TABAK , G. LOCOVSKY , A. WARD
J. Non Cryst. Solids 4 80 (1972)

[56] A.A. VAIPOLIN Sov. Phys. Crist. 10 509 (1966)

[57] J. FRIEDEL "Optical Proprieties of Condensed Matter"
(édité par F. ABELES North Holland 1972) p. 3

[58] J. TAUC "Progress in Semiconductors"
(Heywood Book 1965) Vol 9 p. 87

[59] G. BRUHAT "Optique"
(édité par Masson 1965) Vol 9 p. 11

[60] G. HARBEKE Ref 57 p. 23

[61] J. TAUC Ref. 57 p. 229

[62] J.M. ZIMAN "Principles of the theory of Solids"
(Cambridge University Press 1964)

[63] N.F. MOTT , E.A. DAVIS "Electronic Processes in Non-crystalline Materials" (Clarendon Press Oxford 1971)

[64] J. TAUC "Amorphous and Liquid Semiconductors"
(Plenum Press New York 1974) p. 159

[65] A.R. HILTON , C.E. JONES Applied Optics 6 1513 (1967)

[66] J.L. SHAY , E. BUEHLER Phys. Rev. Letters 26 506 (1971)

[67] H. LANGLOIS Thèse de 3ème cycle (1973)

[68] M. KASTNER Phys. Rev. B 6 2273 (1972)

[69] M. KASTNER Phys. Rev. B 7 5237 51973)

[70] Ref [59] p. 423

[71] W. HENRION "Physics of Selenium and Telurium"
édité par W.C. COOPER (Pergamon Press Oxford 1969) p. 75

[72] J.C. KNIGHTS , E.A. DAVIS Solid State Commun. 11 543 (1972)

[73] C.R. KANNEWURF , R.F. CASHMAN J. Phys. Chem. Solids
22 293 (1961)

[74] J.L. HARTKE , P.J. REGENSBURGER Phys. Rev. 139 970 (1965)

[75] J. STUKE J. Non-Crystalline Solids 4 1 (1970)

[76] E.A. DAVIS "Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors"
(édité par P.G. LE COMBER et J. MORT Academic Press 1973) p. 425

[77] D. LONG "Semiconductors and Semi-metals"
(édité par R.K. Willardson et A.C. Beer Academic Press New York 1966)
Vol 1 p. 143

[78] D. LONG J. Appl. Phys. 33 1682 (1962)

D.L. GREENAWAY , G. HARBEKE , J. Phys. Chem. Solids
26 1585 (1965)

[79] R.M. WHITE Ref 40 p. 1081

[80] M.V. KURIK Phys. Stat. Solids 8 9 (1971)

[81] K.L. CHOPRA , S.K. BAHL Thin Solid Films 11 377 (1972)

[82] Y. TOYOSAWA Progr. Theoret. Phys. 22 455 (1959)

[83] D. REDFIELD Phys. Rev. 140 2056 (1965)

[84] J. CALLAWAY Phys. Rev. 130 549 (1963)

[85] J.D. DOW , D. REDFIELD Phys. Rev. B1 3358 (1970)

[86] J.D. DOW , D. REDFIELD Phys. Rev. B5 594 (1972)

[87] On trouve une liste complète de références dans [77] et [83]

[88] K.J. SIEMSEN , E.W. FENTON Phys. Rev. 161 632 (1967)

[89] G.G. ROBERTS , S. TUIIHASI , R.C. KEEZER
Phys. Rev. 166 637 (1968)

[90] S. TUTIHASI , G.G. ROBERTS , R.C. KEEZER
Phys. Rev. 177 1143 (1969)

[91] J.J. HOPFIELD Comm. Solid State Phys. 1 16 (1968)

[92] G. WEISER , J. STUKE Phys. Stat. Sol. 35 747 (1969)

[93] G. WEISER , J. STUKE Phys. Stat. Sol. 45 691 (1971)

[94] J. BARDEEN , F.J. BLATT , L.H. HALL
"Photoconductivity Conference 1954"
(Wiley , New York 1956) p. 184

[95] J. C. BREBNER J. Phys. Chem. Solids 25 1427 (1964)

[96] A.P. LAMBROS , N.A. ECONOMOU Phys. Stat. Sol. 57 793 (1973)

[97] J.I. PANKOVE "Optical Processes in Semiconductors"
(Prentice Hall 1971) p. 34

[98] R. ZALLEN "Proc. of the II-VI Semicon-Comp. Int. Conf. 1967"
(édité par D.G. THOMAS W.A. BENJAMIN Inc. New York 1967) p. 877

[99] D. REDFIELD , W.J. BURKE Phys. Rev. B 6 3104 (1972)

[100] R. ZALLEN , R.E. DREWS , R.L. EMERALD , M.L. SLADE
Phys. Rev. Letters 26 1564 (1971)

[101] C. WOOD , Z. HURYCH , J. SHAFFER J. Non Crystall. Solids
8-10 209 (1972)

[102] C. WOOD , B Van PELT , A. DWIGHT
Phys. Stat. Sol. 54 701 (1972)

[103] J.J. HOPFIELD "The Physics of opto-electronic materials" édité par A. WALTER et J.C. ALBERTS (Plenium Press N.Y. 1971).

[104] E.N. ECONOMOU , M.H. COHEN , K.F. FREED , E.S. KIRKPATRICK
Ref 64 p. 101

[105] D.A. GREENWOOD Ref 76 p. 127

[106] J.F. EDWARDS "New developments in semiconductors"
édité par P.R. Wallace , R. Harris et M.J. Zuckermann (Noordhoff International Publishing 1973) p. 249

[107] P.W. ANDERSON Phys. Rev. Letters 34 953 (1975)

[108] S.G. BISHOP , U. STROM , C.S. GUENZER Ref [40] p. 693

[109] J. CERNOGORA , F. MOLLOT , C. BENOIT à la GUILLAUME
Phys. Stat. Soli. (a) 15 401 (1973)

[110] J. CERNOGORA , F. MOLLOT Communication privée

[111] M. CARDONA "Solid State Physics" Sup. 11

[112] M.C. LECOCQ-MAYER Thèse de 3ème cylce (1975)

[113] A.G. LEIGA J. Opt. Soc. Am. 58 1441 (1968)

[114] R.L. ZUCCA , Y.R. SHEN Phys. Rev. B 1 2668 (1970)

[115] M. KASTNER Phys. Rev. Lett. 28 355 (1972)

[116] W. WEMPLE Phys. Rev. B 7 3767 (1973)

[117] G. LEMAN Ann. de Phys. 9-10 505 (1962)

[118] D. WEAIRE Phys. Rev. Lett. 26 1541 (1971)

[119] M.F. THORPE , D. WEAIRE
I Phys. Rev. B 4 2508 (1971)
II Phys. Rev. B 4 3518 (1971)

[120] M. LANNOO J. Physique 34 869 (1973)

[121] V. HEINE J. Phys. C 4 L 221 (1971)

[122] J.P. STRALEY Phys. Rev. B 6 4086 (1972)

[123] J. FRIEDEL , M. LANNOO
I J. Physique 34 115 (1973)
II J. Physique 34 483 (1973)

[124] M. LANNOO "Surface Properties - Surface States of Materials"
Monographie éditée par L. BORZYNSKI M. DEKKER - NEW YORK (à paraître)

[125] J.N. DECARPIGNY , M. LANNOO J. Physique 34 651 (1973)

[126] J.N. DECARPIGNY , M. LANNOO Phys. Rev. B (15 janvier 1976)
(à paraître)

[127] F. HERMAN , S. SKILLMAN Atomic Structure Calculations.
Prentice-Hall , Englewood Cliffs, New Jersey (1963)

[128] N.J. SHEVCHIK Phys. Rev. Lett. 33 1572 (1974)

[129] M.F. THORPE , D. WEAIRE Phys. Rev. Lett. 27 1581 (1971)

[130] M.F. THORPE , D. WEAIRE Phys. Rev. Lett. 27 1581 (1971)

[131] M.F. THORPE , D. WEAIRE , R. ALBEN Phys. Rev. B 7 3777 (1973)

[132] M. LANNOO , P. LENGLART J. Phys. Chem. Solids 30 2409 (1969)

REFERENCES

- DEUXIEME PARTIE -

1. M. LANNOO, communication privée
2. G. WEISER, J. STUKE, Phys. Stat. Sol. 35, 747 (1969)
3. M. LANNOO, J. de Physique 34, 869 (1973)
4. J.N. DECARPIGNY, M. LANNOO, J. de Physique 34, 651 (1973)
5. A. MAUGER, M. LANNOO, à paraître
6. A. WILLIG, Thèse de Doctorat d'Etat (Orsay 1976)
7. P. KRUSIUS, J. Von BOEHM, T. STUBB, Phys. Stat. Sol. 67, 551 (1975)
8. J.N. DECARPIGNY, M. LANNOO, Phys. Rev., à paraître
9. M. LANNOO, J.N. DECARPIGNY, communication privée